СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ ВАВИЛОВ
24.III 1891—25.I 1951

АМЯТИ ВЕЛИКОГО ТРУЖЕНИКА И ОРГАНИЗАТОРА НАУКИ СЕРГЕЯ ИВАНОВИЧА ВАВИЛОВА

Советская наука понесла тяжелую утрату. В полном расцвете творческих сил скончался крупнейший ученый, выдающийся государственный и общественный деятель, неутомимый борец за передовую советскую науку, пламенный пропагандист великих идей коммунизма — Президент Академии Наук СССР, депутат Верховного Совета Союза ССР академик Сергей Иванович Вавилов.

С. И. Вавилов родился в Москве в 1891 г. В 1909 г. он поступил в Московский университет, где учился и работал под руководством выдающегося русского ученого-физика П. Н. Лебедева. Еще будучи студентом, С. И. Вавилов выполнил оригинальное научное исследование «Тепловое выцветание красителей», удостоенное золотой медали Обществом любителей естествознания при Московском университете. По окончании университета в 1914 г. С. И. Вавилову было предложено остаться в университете при кафедре физики, однако он отклонил это предложение и вместе с другими прогрессивными учеными ушел из университета в знак протеста против полицейских преследований передовых ученых.

С 1914 по 1918 г. С. И. Вавилов находился на военной службе. За эти годы им выполнен ряд важных научных исследований в области радиофизики.

Выдающиеся дарования Сергея Ивановича, как талантливого ученого и организатора, в полной мере раскрылись после Великой Октябрьской социалистической революции, создавшей исключительно благоприятные условия для развития науки в нашей стране.

С первых дней революции С. И. Вавилов ведет большую педагогическую и научно-исследовательскую работу. Его жизнь и деятельность связаны с работой таких крупнейших научных и учебных учреждений, как Московский университет, Московское высшее техническое училище, Институт физики и биофизики, Государственный оптический институт и Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии Наук СССР.

С. И. Вавилову принадлежит около ста научных работ, главным образом по вопросам физической оптики. Более 15 лет его упорных исследований природы фотолюминесценции растворов увенчались большими научными открытиями в этой малоразработанной области физики и позволили создать общую теорию явлений люминесценции.

На основании глубоких теоретических исследований С. И. Вавилова и под его непосредственным руководством разработана технология производства ламп так называемого дневного или холодного света, имеющих значительные экономические и светотехнические преимущества перед лампами накаливания.

По инициативе С. И. Вавилова в химии, медицине, минералогии, в пищевой, металлообрабатывающей и других отраслях промышленности получил широкое внедрение новый метод анализа вещества — люминесцентный анализ.

Особо важное научное и практическое значение имеет выдающееся открытие С. И. Вавилова и его учеников в области изучения свойств электронов при движении их в веществе со сверхсветовой скоростью. За эти выдающиеся труды Сергей Иванович был дважды удостоен Сталинской премии.

Признанием больших заслуг Сергея Ивановича перед советской наукой явилось избрание его в 1931 г. членом-корреспондентом и в 1932 г. действительным членом Академии Наук СССР. Человек большой и разносторонней культуры, Сергей Иванович уделял огромное внимание общим вопросам истории и методологии науки. Многие его работы посвящены вопросам философии естествознания, где он творчески применял великое всепобеждающее учение Ленина — Сталина и показал, что достижения передовой современной науки подтверждают законы диалектического материализма и опровергают идеалистические измышления буржуазных философов и физиков. Горячий патриот Советской Родины С. И. Вавилов последовательно боролся за приоритет отечественной науки и признание того великого вклада, который внесли ученые нашей Родины в сокровищницу мировой науки и культуры.

В годы Великой Отечественной войны, будучи уполномоченным Государственного Комитета Обороны СССР, С. И. Вавилов отдавал свои силы делу разгрома врага.

В 1945 г. Сергей Иванович Вавилов был избран президентом Академии Наук СССР. На посту президента Академии Наук он проявил себя талантливым организатором, неутомимым борцом за осуществление великих задач, поставленных партией и Советским правительством перед учеными нашей страны.

Все свои силы Сергей Иванович отдал делу развития передовой советской науки.

Он был непримиримым борцом за все новое и передовое в науке, против косности и рутины, начетничества и талмудизма. Во всей своей деятельности С. И. Вавилов руководствовался мудрыми указаниями товарища Сталина о развитии советской науки, «той науки, которая не отгораживается от народа, не держит себя вдали от народа, а готова служить народу, готова передать народу все завоевания науки, которая обслуживает народ не по принуждению, а добровольно, с охотой».

Научные учреждения Академии Наук СССР, руководимые Сергеем Ивановичем, достигли значительных успехов в выполнении исторической задачи, поставленной товарищем Сталиным перед советскими учеными — не только догнать, но и превзойти в ближайшее время достижения науки за пределами нашей страны.

С. И. Вавилов уделял большое внимание планированию советской науки и внедрению научных достижений в народное хозяйство. Воодушевленный решениями партии и правительства о строительстве гигантских гидротехнических сооружений коммунизма, Сергей Иванович возглавлял работу ученых по оказанию помощи великим сталинским стройкам.

Сергей Иванович неуклонно проводил в жизнь указания товарища Сталина о приобщении к науке широчайших народных масс. Выполняя большие государственные и научные обязанности, С. И. Вавилов стоял во главе массового движения советских ученых по распространению политических и научных знаний среди трудящихся. Сергей Иванович сам являлся талантливым популяризатором науки. Его произведения «О теплом и холодном свете», «Глаз и солнце» и многие другие представляют образцы популяризации современных достижений науки.

В течение многих лет он возглавлял Комиссию Академии Наук по изданию научно-популярной литературы, являлся главным редактором научно-популярного журнала «Природа», редактировал большое число изданий для народа.

С. И. Вавилов являлся главным редактором нового издания «Большой ...оветской Энциклопедии», призванного обобщить все достижения науки ... культуры.

Велика и разнообразна научно-организационная деятельность, ко-орую вел академик Вавилов. Он был президентом Академии Наук СССР, ...редседателем Всесоюзного общества по распространению политических ... научных знаний, председателем Комитета по координации научной ...еятельности академий наук союзных республик. На этих ответственных ...остах академик Вавилов с исключительной энергией руководил органи-...ацией научной работы и подготовкой научных кадров в центре и на ...естах.

Широко известна деятельность С. И. Вавилова как пламенного борца ...а дело мира во всем мире. Беззаветное служение великому делу Ленина — ...талина, жизненным интересам советского народа снискало Сергею Ива-...овичу глубокое уважение и любовь трудящихся нашей страны. Начиная ... 1935 г., С. И. Вавилов был депутатом многих созывов Ленинградского ... Московского Советов, депутатом Верховного Совета РСФСР и Верхов-...ого Совета СССР.

Советское правительство высоко оценило выдающиеся заслуги акаде-...ика Вавилова перед Родиной. Сергей Иванович был дважды награжден ...рденом Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и медалями Со-...етского Союза.

Советский народ будет свято чтить светлую память о Сергее Ивановиче ...авилове, выдающемся ученом и патриоте нашей Родины, отдавшем ...се свои силы и знания великому делу строительства коммунизма в СССР.

Академия Наук СССР

РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ОБМЕНА *

В. М. Татевский

Рассмотрим равновесие типа:

$$\nu_1 A + \nu_2 \bar{B} + \ldots \rightleftarrows \nu_1 \bar{A} + \nu_2 B + \ldots, \tag{1}$$

где A и $\bar{A}$, B, и $\bar{B}$ — изотопические молекулы.

Например в реакции

$$H_2O + D_2S \rightleftarrows D_2O + H_2S,$$

$$A = H_2O, \quad \bar{A} = D_2O, \quad B = H_2S, \quad \bar{B} = D_2S.$$

Сумма состояний в первом приближении может быть написана в виде **

$$Q = Q_t Q_v Q_r Q_e.$$

При этом Q_e может быть учтено введением числового множителя, равного числу подуровней, на которые расщепляется данное электронное состояние. В отсутствие расщепления $Q_e = 1$, что и принято для простоты в дальнейшем изложении. При наличии расщепления в нижеследующие формулы должны были бы быть введены соответствующие числовые множители, однако они сокращаются в окончательном результате, как это легко видеть из (2), и поэтому везде опущены.

В указанном приближении для реакции (1) K_p может быть записано в виде:

$$K_p = \left(\frac{Q_{\bar{A}}}{Q_A}\right)^{\nu_1} \left(\frac{Q_B}{Q_{\bar{B}}}\right)^{\nu_2} \ldots \tag{2}$$

или

$$K_p = \left(\frac{\bar{M}_{\bar{A}}}{M_A}\right)^{\frac{3}{2}\nu_1} \left(\frac{M_B}{\bar{M}_{\bar{B}}}\right)^{\frac{3}{2}\nu_2} \times \ldots \left(\frac{Q_{r\bar{A}}}{Q_{rA}}\right)^{\nu_1} \left(\frac{Q_{rB}}{Q_{r\bar{B}}}\right)^{\nu_2} \times \ldots$$

$$\ldots \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{A}}}{kT}} Q_{v\bar{A}}}{e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{hc\,\omega_{iA}}{kT}} Q_{vA}}\right)^{\nu_1} \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{hc\,\omega_{iB}}{kT}} Q_{vB}}{e^{-\frac{1}{2}\sum \frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{kT}} Q_{v\bar{B}}}\right)^{\nu_2} \ldots$$

или

$$K_p = K_t K_r K_v.$$

---

* Доложено на Всесоюзной конференции по спектроскопии в Ленинграде 12 декабря 1946 г. и на Ломоносовских чтениях в Московском государственном университете 14 апреля 1947 г. Сдано в печать в Сборник работ конференции по спектроскопии 12 декабря 1946 г. и вторично в Журнал физической химии 15 января 1947 г. Таким образом, настоящая работа была сдана в печать на два месяца раньше аналогичной работы Bigeleisen u. Mayer (Journ. Chem. Phys., **15**, № 5, 1947).

** Без учета спиновой части.

Принимая для молекулы модель гармонического осциллятора, будем иметь

$$Q'_{v\bar{A}} = \prod_{i=1}^{n_{\bar{A}}} \left(1 - e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{A}}}{kT}}\right)^{-1},$$

где $n_{\bar{A}}$ — число степеней свободы молекулы $\bar{A}$.

При высоких температурах следует попытаться аппроксимировать отношение колебательных сумм состояний изотопических молекул при помощи первых членов разложения в ряд:

$$\frac{1 - e^{-\frac{hc\,\omega_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_i}{kT}}} \approx \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\left[1 - \frac{1}{2}\frac{hc}{k}\left(\frac{\omega_i - \bar{\omega}_i}{T}\right)\right].$$

Однако величина поправочного члена в скобках в правой части велика даже при сравнительно высоких температурах, если разность частот ω_i и $\bar{\omega}_i$ велика. Пренебрежение поправочным членом в скобках дает значительную ошибку. При $r_i = \frac{\bar{\omega}_i}{\omega_i} = 0{,}7$ ошибка составляет 4,5% для $\frac{\omega_i}{T} = 0{,}2$ и 19% для $\frac{\omega_i}{T} = 1{,}0$. Помимо этого, оценка поправочного члена требует знания частот ω_i и $\bar{\omega}_i$, одна из которых часто неизвестна.

При одновременном разложении в ряд членов с нулевой энергией получаем приближенное соотношение вида:

$$f_i = \frac{e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_i}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\omega_i}{kT}}\right)}{e^{-\frac{hc\,\omega_i}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_i}{kT}}\right)} \approx \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{hc}{k}\right)^2\left(\frac{\omega_i - \bar{\omega}_i}{T}\right)^2\right].$$

Последнее выражение также, однако, неудобно, так как дает заниженные значения для f_i и требует знания обеих частот ω_i и $\bar{\omega}_i$.

Хорошее приближение дается более простым выражением:

$$f_i = \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} = \frac{1}{r_i}.$$

Значения ошибки в процентах при аппроксимации f_i при помощи $\frac{1}{r_i}$ приведены в табл. 1 для интервала $0{,}2 \leqslant \frac{\omega_i}{T}\frac{\text{см}^{-1}}{1\,^\circ\text{K}} \leqslant 1$.

При расчете K_p точность увеличивается, так как отношения

$$\frac{e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{A}}}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\omega_{iA}}{kT}}\right)}{e^{-\frac{hc\,\omega_{iA}}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{A}}}{kT}}\right)} \quad \text{и} \quad \frac{e^{-\frac{hc\,\omega_{iB}}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{kT}}\right)}{e^{-\frac{hc\,\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{2kT}}\left(1 - e^{-\frac{hc\,\omega_{iB}}{kT}}\right)},$$

всегда аппроксимируются с ошибками разных знаков, причем ошибки частично компенсируются. Это особенно повышает точность расчета при $n_A \approx n_B$ при прочих равных условиях.

Таблица 1

Ошибки в процентах при аппроксимации f_i при помощи $\frac{1}{r_i} = \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}$ для различных значений r_i и $\frac{\omega_i}{T}$

r_i	$\frac{\omega_i}{T}$								
	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
0,7	0,18	0,39	0,70	1,08	1,57	2,09	2,73	3,4	4,2
0,75	0,16	0,34	0,60	0,94	1,34	1,81	2,34	3,09	3,73
0,80	0,13	0,28	0,49	0,78	1,11	1,49	1,93	2,44	2,97
0,85	0,09	0,22	0,37	0,60	0,88	1,14	1,41	1,9	2,3
0,90	0,07	0,15	0,26	0,43	0,60	0,81	1,05	1,32	1,62
0,95	0,04	0,12	0,14	0,21	0,31	0,41	0,53	0,67	0,82

Аппроксимируя f_i при помощи $\frac{1}{r_i}$, будем иметь для части K_p, зависящей от колебательных частот, выражение:

$$\widetilde{K}_v = \prod_{i=1}^{n_A} \left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^{\nu_1} \cdots \prod_{i=1}^{n_B} \left(\frac{\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{\omega_{iB}}\right)^{\nu_2} \cdots \tag{3}$$

При расчете ротационной части K_r константы равновесия в случае молекулы с тремя главными моментами инерции, отличными от нуля, будем иметь

$$\frac{Q_{rA}}{Q_{r\bar{A}}} = \left(\frac{\bar{I}_{1\bar{A}}\,\bar{I}_{2\bar{A}}\,\bar{I}_{3\bar{A}}}{I_{1A}\,I_{2A}\,I_{3A}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{s_A}{s_{\bar{A}}}, \tag{4}$$

где I — соответствующие моменты инерции, а s — числа симметрии, и аналогичное отношение для Q_{rB} и $Q_{r\bar{B}}$. По теореме Редлиха [1].

$$\prod_{i=1}^{n_A} \left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^2 = \left(\frac{M_A}{\bar{M}_{\bar{A}}}\right)^3 \frac{I_{1A}\,I_{2A}\,I_{3A}}{\bar{I}_{1\bar{A}}\,\bar{I}_{2\bar{A}}\,\bar{I}_{3\bar{A}}} \prod_k \left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^3, \tag{5}$$

где m_{kA} и $\bar{m}_{k\bar{A}}$ — массы атомов, входящих в изотопические молекулы A и $\bar{A}$. Переписывая это выражение в виде:

$$\prod_{i=1}^{n_A} \left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right) \cdot \left(\frac{\bar{I}_{1\bar{A}}\,\bar{I}_{2\bar{A}}\,\bar{I}_{3\bar{A}}}{I_{1A}\,I_{2A}\,I_{3A}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\bar{M}_{\bar{A}}}{M_A}\right)^{\frac{3}{2}} = \prod_k \left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{6}$$

и используя его совместно с (2), (3) и (4), получим выражение для K_p в виде:

$$\widetilde{K}_p = \left(\frac{s_A}{\bar{s}_{\bar{A}}}\right)^{\nu_1} \left(\frac{\bar{s}_{\bar{B}}}{s_B}\right)^{\nu_2} \cdots \prod_k \left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^{\frac{3}{2}\nu_1} \prod_k \left(\frac{m_{kB}}{\bar{m}_{k\bar{B}}}\right)^{\frac{3}{2}\nu_2} \cdots \tag{7}$$

При этом нетрудно видеть, что

$$\prod_k \left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^{\frac{3}{2}\nu_1} \prod_k \left(\frac{m_{kB}}{\bar{m}_{k\bar{B}}}\right)^{\frac{3}{2}\nu_2} \cdots = 1,$$

и $\widetilde{K}_p$ принимает вид:

$$\widetilde{K}_p = \left(\frac{s_A}{s_{\bar{A}}}\right)^{\nu_1} \left(\frac{s_{\bar{B}}}{s_B}\right)^{\nu_2} \cdots \qquad (8)$$

Таким образом в этом приближении, дающем довольно точные результаты при $0{,}7 \leqslant r_i \leqslant 1{,}0$ и $0{,}2 \leqslant \frac{\omega_i}{T} \leqslant 1{,}0 \frac{\text{см}^{-1}}{1\,^\circ\text{K}}$ для молекул с небольшим числом степеней свободы, K_p практически не зависит от температуры уже при $T\,^\circ\text{K} \approx \omega_{\max}\,\text{см}^{-1}$, где $\omega_{\max}$ — максимальная (или, как будет видно из дальнейших примеров, даже приблизительно средняя) частота колебаний. При этом для расчета K_p в этом приближении достаточно только чисел симметрии реагирующих молекул. Таким образом K_p в этом приближении, т. е. для температур $T\,^\circ\text{K} \geqslant \omega_{\max}\,\text{см}^{-1}$, не зависит от химической природы или механических свойств молекул, и, следовательно, для различных реакций изотопического обмена, в которых реагирующие молекулы имеют соответственно одинаковые числа симметрии, K_p будет одинаковым и будет определяться только числами симметрии соответствующих молекул. Например,

$$A + \bar{B} \rightleftarrows \bar{A} + B.$$

Если $s_A = 12$, $\bar{s}_{\bar{B}} = 12$, $\bar{s}_{\bar{A}} = 3$, $s_B = 3$,

$$\widetilde{K}_p = \left(\frac{12}{3}\right)\left(\frac{12}{3}\right) = 16,$$

независимо от природы молекул A и B.

K_p, выраженное в виде (8), в дальнейшем мы будем обозначать $\widetilde{K}_p$ в отличие от K_p из (2), обозначаемого K_p.

Как будет показано ниже на примере CCl_4, $\widetilde{K}_p$ дает хорошее приближение к значению K_p для тяжелых молекул с малыми частотами уже при сравнительно невысоких температурах, однако для равновесий легких водородсодержащих молекул этим методом удается оценить K_p с достаточной точностью только для сравнительно высоких температур 1000 — 2000 °K. Поэтому желательно иметь метод, дающий возможность оценить K_p с достаточной точностью и в этих случаях при возможно более низких температурах. При этом оказывается невозможным получить значение K_p только при помощи чисел симметрии.

Ниже мы предлагаем методы, требующие для расчета K_p знания только частот всех молекул, а также приближенные методы, требующие знания набора фундаментальных частот молекул A, B и т. д., но не $\bar{A}$, $\bar{B}$ и т. д. [например, для реакции (1′) — частот H_2O и H_2S], масс атомов и геометрической формы молекул (всех углов между линиями, соединяющими атомы).

При этом мы аппроксимируем f_i выражениями:

$$f_i = \left(\frac{1}{r_i}\right)^{1+\mu_i} = \left(\frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\right)\left(\frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\right)^{\mu_i} \qquad (9)$$

или

$$f_i = \left(\frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\right) \gamma_i \left(\frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}, \frac{\omega_i}{T}\right). \qquad (9a)$$

В выражени (9) μ_i, как показывает расчет, может быть представлено в виде:

$$\mu_i = \varkappa \left(\frac{\omega_i}{T}\right)^{\nu}.$$

ри этом $\varkappa$ и ν в первом приближении не зависят от r_i и $\frac{\omega_i}{T}$. Точность ппроксимации f_i при помощи (9) показана в табл. 2, где приведены шибки при такой аппроксимации для различных значений r_i в интер-але $0{,}7 \leqslant r_i \leqslant 0{,}95$ и $\frac{\omega_i}{T}$ в интервале $0{,}2 \leqslant \frac{\omega_i}{T} \leqslant 6{,}0$.

Таблица 2

Ошибки в процентах при аппроксимации f_i при помощи соотношения $f_i = \left(\frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i}\right)^{1+\mu_i}$, $\mu_i = \varkappa\left(\frac{\omega_i}{T}\right)^{\nu}$ при $\varkappa$ и ν, не зависящих от r_i и $\frac{\omega_i}{T}$

r_i	$\frac{\omega_i}{T}$							
	0,2	0,6	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
0,70	+0,2	+0,91	+1,4	+1,31	−0,81	+1,3	+3,9	+9,4
0,75	+0,17	+0,65	+0,76	+0,29	−0,80	−1,3	+0,31	+3,9
0,80	+0,14	+0,40	+0,52	−0,36	−1,7	−2,4	−1,9	+0,40
0,85	+0,09	+0,27	+0,26	−0,69	−2,1	−3,0	−2,9	−1,5
0,90	+0,06	+0,15	−0,08	−0,74	−1,8	−2,7	−2,8	−2,2
0,95	+0,02	+0,05	−0,01	−0,55	−1,2	−1,7	−1,9	−1,6

Еще более точный результат получается при вычислении f_i при помощи оответствующих таблиц для функции γ_i, в которых принята во внима-ние слабая зависимость γ_i от r_i и $\frac{\omega_i}{T}$. При использовании такого рода аблиц (табл. 2а) ошибки при аппроксимации f_i по (9а) могут быть практи-ески сведены к нулю. При использовании соотношения (9) K_v прини-мает вид:

$$K_v^* = \prod_{i=1}^{n_A}\left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^{\nu_1}\prod_{i=1}^{n_B}\left(\frac{\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{\omega_{iB}}\right)^{\nu_2}\cdots\prod_{i=1}^{n_A}\left(\frac{\omega_{iB}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^{\nu_1\mu_i}\prod_{i=1}^{n_B}\left(\frac{\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{\omega_{iB}}\right)^{\nu_2\mu_i}\cdots$$

или, при использовании (9а) (10)

$$K_v^* = \prod_{i=1}^{n_A}\left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^{\nu_1}\prod_{i=1}^{n_B}\left(\frac{\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{\omega_{iB}}\right)^{\nu_2}\prod_{i=1}^{n_A}(\gamma_{iA})^{\nu_1}\prod_{i=1}^{n_B}(\gamma_{iB})^{-\nu_2}\cdots \qquad (10а)$$

И выражение для K_p будет

$$K_p^* = \tilde{K}_p\prod_{i=1}^{n_A}\left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)^{\mu_i\nu_1}\prod_{i=1}^{n_B}\left(\frac{\bar{\omega}_{i\bar{B}}}{\omega_{iB}}\right)^{\mu_i\nu_2}\cdots \qquad (11)$$

или

$$K_p^* = \tilde{K}_p\prod_{i=1}^{n_A}(\gamma_{iA})^{\nu_1}\prod_{i=1}^{n_B}(\gamma_{iB})^{-\nu_2}\cdots \qquad (11а)$$

Таблица 2а

γ_i как функция r_i и $\frac{\omega_i}{T}$

r_i	$\frac{\omega_i}{T}$															
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,3	1,7	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
0,55	1,0024	1,0096	1,0217	1,0387	1,0606	1,1030	1,1777	1,2480	1,3944	1,5800	1,8097	2,0891	2,4251	2,8264	3,3030	3,8673
0,60	1,0023	1,0089	1,0176	1,0357	1,0554	1,0939	1,1615	1,2245	1,3545	1,5172	1,7152	1,9522	2,2322	2,5607	2,9441	3,3898
0,65	1,0020	1,0080	1,0180	1,0319	1,0498	1,0843	1,1441	1,1997	1,3129	1,4528	1,6199	1,8166	2,0450	2,3081	2,6096	2,9535
0,70	1,0018	1,0070	1,0158	1,0281	1,0438	1,0739	1,1259	1,1737	1,2701	1,3809	1,5249	1,6839	1,8656	2,0708	2,2964	2,5600
0,75	1,0016	1,0061	1,0136	1,0240	1,0387	1,0630	1,1067	1,1466	1,2260	1,3210	1,4309	1,5591	1,6951	1,8500	2,0204	2,2089
0,80	1,0013	1,0049	1,0112	1,0197	1,0306	1,0512	1,0867	1,1186	1,1814	1,2550	1,3387	1,4321	1,5346	1,6462	1,7672	1,8979
0,85	1,0010	1,0038	1,0086	1,0152	1,0235	1,0393	1,0659	1,0898	1,1360	1,1895	1,2492	1,3144	1,3847	1,4599	1,5394	1,6245
0,90	1,0007	1,0026	1,0058	1,0103	1,0160	1,0267	1,0445	1,0603	1,0906	1,1249	1,1626	1,2030	1,2457	1,2905	1,3373	1,3860
0,95	1,0004	1,0013	1,0030	1,0053	1,0082	1,0136	1,0225	1,0304	1,0452	1,0616	1,0795	1,0981	1,1176	1,1375	1,1578	1,1789

ким образом в этом случае для расчета K_p^* необходимо, помимо бора фундаментальных частот ω_{iA} молекулы A и ω_{iB} молекулы B г. д., знать частоты $\bar{\omega}_{i\bar{B}}$ и $\bar{\omega}_{i\bar{A}}$ или отношения частот изотопических лекул:

$$\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}, \quad \frac{\omega_{iB}}{\bar{\omega}_{i\bar{B}}} \quad \text{и т. д.}$$

и величины могут быть рассчитаны приближенно при использовании оремы Редлиха в форме, данной Вильсоном [2]. Если характеристическое авнение, определяющее частоты собственных колебаний молекул A и $\bar{A}$, спадается на $m_{A\bar{A}}$ частных уравнений порядков $n_{1A\bar{A}}, n_{2A\bar{A}}, \ldots, n_{mA\bar{A}}$ $_{A\bar{A}} + n_{2A\bar{A}} + \cdots + n_{mA\bar{A}} = n_A$), то теорема Редлиха может быть запина для каждой группы $n_{\alpha A\bar{A}}$* частот, соответствующих данному частму характеристическому уравнению

$$\prod_{i=1}^{n_{\alpha A\bar{A}}} \left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right) = \left(\frac{|R_{ijA}|_\alpha}{|R_{ij\bar{A}}|_\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha = 1, \ldots, m), \tag{12}$$

е R_{ijA} и $\bar{R}_{ij\bar{A}}$ — элементы матрицы кинетической энергии, выраженной импульсах молекул A и $\bar{A}$ соответственно. Для вычисления поправочго множителя в (11) мы можем тогда взять среднее значение $\left.\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)_{\text{ср}}$ для рассматриваемой группы из $n_{\alpha A\bar{A}}$ частот в виде:

$$\left(\frac{\omega_{iA}}{\bar{\omega}_{i\bar{A}}}\right)_{\text{ср}} = \left(\frac{1}{r_i}\right)_{\text{ср}} = \left(\frac{|R_{ijA}|_\alpha}{|R_{ij\bar{A}}|_\alpha}\right)^{\frac{1}{2n_{\alpha AA}}}. \tag{13}$$

огда (11) примет вид

$$K_p = K_p \prod_\alpha \left(\frac{|R_{ijA}|_\alpha}{|R_{ij\bar{A}}|_\alpha}\right)^{\frac{1}{2n_{\alpha A\bar{A}}} \sum_{i=1}^{n_{\alpha A\bar{A}}} \nu_1 \mu_i} \prod_\beta \left(\frac{|\bar{R}_{ij\bar{B}}|_\beta}{|R_{ijB}|_\beta}\right)^{\frac{1}{2n_{\beta BB}} \sum_{i=1}^{n_{\beta B\bar{B}}} \nu_2 \mu_i} \ldots, \tag{14}$$

ли рассчитывается по (11а) с использованием значений γ_i, полученных усредненным значением $(r_\alpha)_{\text{ср}}$, по соответствующим таблицам.

В уравнении (14) индексы β и величина $n_{\beta B\bar{B}}$ имеют для молеул B и $\bar{B}$ тот же смысл, что α и $n_{\alpha A\bar{A}}$ для молекул A и $\bar{A}$.

Расчет величин R_{ij}, входящих в (12) и (14), требует знания только асс молекул и углов между прямыми, соединяющими атомы; при аличии определенных заключений о конфигурации молекулы, например, з данных о дипольном моменте (симметричные линейные молекулы, имметрично-тетраэдрические и октаэдрические молекулы, для которых ипольный момент равен нулю), расчет может быть произведен и при тсутствии электронографических или спектроскопических данных о разерах и форме молекул. Даже и в тех случаях, когда расчет величин R_{ij} требует наличия электронографических или спектроскопических данлых (например, для нелинейных молекул типа XY_2 и пирамидальных

* Если характеристические уравнения для A и $\bar{A}$ не распадаются одновременно а уравнения более низкого порядка, то $n_{\alpha A\bar{A}} = n_A$.

типа XY_3), расчет R_{ij} с использованием только масс и углов, но в межатомных расстояний [3], кажется нам предпочтительнее других методов, так как включает минимальное число величин, содержащих экспериментальные и расчетные ошибки.

Другой возможный приближенный метод расчета K_p мог бы состоять в использовании среднего значения $\left(\frac{1}{r_\alpha}\right)_{\text{ср}}$ или $(r_\alpha)_{\text{ср}}$ из (13) непосредственно для определения f_i и K_v в виде:

$$f_i = \frac{e^{-\frac{hc}{2k}\left(1-r_{\alpha\,\text{ср}}\right)\frac{\omega_i}{T}}\left(1-e^{-\frac{hc\omega_i}{kT}}\right)}{\left(1-e^{-\frac{hc\,r_{\alpha\,\text{ср}}\,\omega_i}{kT}}\right)}. \qquad (1$$

Однако при этом возникли бы два источника дополнительных погреш ностей по сравнению с методом, рассмотренным выше.

1. Погрешности в определении отдельных частот ω_i и $\bar{\omega}_i$ и в экспер ментальных данных о конфигурации молекул приводили бы к том что теорема Редлиха не выполнялась бы точно и соответствующие част K_v, K_r и K_t не компенсировались бы, что исключается при рассмотре ном выше методе.

2. Ошибка в определении $(r_\alpha)_{\text{ср}}$ больше бы сказалась на неточност в определении K_p, так как в (9) первый множитель $\frac{1}{r_i}$ устраняется окончательного расчета при помощи теоремы Редлиха и погрешность определении $(r_\alpha)_{\text{ср}}$ сказывается только на втором множителе $\left(\frac{1}{r_\alpha}\right)^{\mu_i}_{\text{ср}}$, в т время как при расчете f_i по (15) погрешность в $(r_\alpha)_{\text{ср}}$ сказывалась бы н всех членах, входящих в f_i.

Относительную ошибку в поправочном множителе (9) можно приближенно оценить в виде:

$$\frac{d\,(r_i^{-\mu_i})}{r_i^{-\mu_i}} = -\frac{\mu_i \Delta r_i}{r_i}.$$

При $r_i = 0{,}725$, $\Delta r_i = 0{,}05$ и $\frac{\omega_i}{T} = 3$ ошибка составит 6,5%, пр $\frac{\omega_i}{T} = 4$ — 12% при использовании формулы (9), а при тех же значе ниях r_i, Δr_i и $\frac{\omega_i}{T}$ при расчете по формуле (15) ошибка составит 25% для $\frac{\omega_i}{T} = 3$ и 29% для $\frac{\omega_i}{T} = 4$. При $r_i = 0{,}925$, $\Delta r_i = 0{,}05$ и $\frac{\omega_i}{T} = 3$ ошиб ка в поправочном множителе (9) будет 5%, а в значении f_i по (15) — 13%

Из этих данных видно, что применение аппроксимации f_i по фор муле (9) предпочтительнее перед непосредственным использованием $(r_\alpha)_{\text{с}}$ по (15). Однако значительно удобнее использовать выражение (9а) воспользоваться табл. 2а или аналогичными. В этом случае ошибк аппроксимации может быть практически сведена к нулю. Следует заме тить, что ошибки в отдельных f_i, возникающие вследствие использо вания усредненного значения $\left(\frac{1}{r_\alpha}\right)_{\text{ср}}$ вместо истинных $\frac{1}{r_i}$, будут в зна чительной степени компенсироваться, так как для различных f_i они будут разных знаков.

Теорема Редлиха может быть записана также в другой форме, полу чающейся при сравнении уравнений (5) и (12). При этом уравнение (5 должно быть записано для всех частот изотопических молекул (а не для

ппы их). Сравнение правых частей (5) и (12) дает:

$$\frac{\bar{I}_1\bar{I}_2\bar{I}_3}{I_1I_2I_3}=\left(\frac{M}{\bar{M}}\right)^3\prod_k\left(\frac{\bar{m}_k}{m_k}\right)\frac{|\bar{R}_{ij}|^*}{|R_{ij}|}.$$

Это выражение может быть использовано или для проверки правильности определения $I_1I_2I_3$ и $\bar{I}_1, \bar{I}_2\bar{I}_3$ из спектроскопических или электронографических данных, или при наличии симметрии (когда все углы молекуле известны) для непосредственного вычисления отношения произведений главных моментов инерции изотопических молекул.

Термодинамический смысл теоремы Редлиха для реакций изотопического обмена легко установить, записав ее в виде, приближенно справедливом при температурах $T°\mathrm{K} \gg \omega_{\max}\,\mathrm{см}^{-1}$, где $\omega_{\max}$ — максимальная частота колебаний, рассматриваемых изотопических молекул:

$$\frac{e^{-\frac{1}{2}\sum_i\frac{hc\bar{\omega}_{i\bar{A}}}{kT}}Q_{v\bar{A}}}{e^{-\frac{1}{2}\sum_i\frac{hc\omega_{iA}}{kT}}Q_{vA}}\cdot\frac{\bar{s}_{\bar{A}}Q_{r\bar{A}}}{s_AQ_{rA}}\cdot\frac{Q_{t\bar{A}}}{Q_{tA}}=\prod_k\left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Отсюда

$$\frac{Q_{\bar{A}}}{Q_A}=\prod_k\left(\frac{\bar{m}_{k\bar{A}}}{m_{kA}}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{s_A}{\bar{s}_{\bar{A}}},$$

$$\Delta F^0_{\bar{A}A}=-\frac{3}{2}RT\left(\sum_k\ln\bar{m}_{k\bar{A}}-\sum_k\ln m_{kA}\right)-RT\ln\frac{s_A}{\bar{s}_{\bar{A}}},$$

$$\Delta F^0_{\bar{B}B}=-\frac{3}{2}RT\left(\sum_k\ln\bar{m}_{k\bar{B}}-\sum_k\ln m_{kB}\right)-RT\ln\frac{s_B}{\bar{s}_{\bar{B}}},$$

т. е. разность свободных энергий изотопических молекул определяется только массами атомов и числами симметрии.

Для реакции (1) будет

$$\Delta F^0=-RT\ln\left(\frac{s_A}{\bar{s}_{\bar{A}}}\right)^{\nu_1}\left(\frac{\bar{s}_{\bar{B}}}{\bar{s}_B}\right)^{\nu_2}\cdots.$$

Таким образом термодинамический смысл теоремы Редлиха заключается в том, что при достаточно высоких температурах с большим приближением можно считать, что изменение свободной энергии в реакции изотопического обмена определяется только числами симметрии соответствующих молекул. Этот результат численно очевиден из (5) и непосредственно виден оттуда, однако его связь с теоремой Редлиха яснее при использовании выкладок, приведенных выше.

Примеры

Для иллюстрации степени точности описанных двух методов расчета равновесий изотопического обмена по сравнению с обычным методом ста-

---

* Следовательно, отношение произведений главных моментов инерции изотопических молекул не зависит от их абсолютных геометрических размеров.

тистического расчета (по схеме гармонический осциллятор, жесткий ротатор) ниже приведены результаты расчета K_v обычным методом по формуле:

$$K_v = \prod_{i=1}^{n_A} \frac{e^{-\frac{1}{2}\sum_i \frac{h\bar{\omega}_{iA}}{kT}\left(1-e^{-\frac{h\bar{\omega}_{iA}}{kT}}\right)}}{e^{-\frac{1}{2}\sum_i \frac{h\omega_{iA}}{kT}\left(1-e^{-\frac{h\omega_{iA}}{kT}}\right)}} \prod_{i=1}^{n_B} \frac{e^{-\frac{1}{2}\sum_i \frac{h\omega_{iB}}{kT}\left(1-e^{-\frac{h\bar{\omega}_{iB}}{kT}}\right)}}{e^{-\frac{1}{2}\sum_i \frac{h\bar{\omega}_{iB}}{kT}\left(1-e^{-\frac{h\omega_{iB}}{kT}}\right)}}, \quad (1)$$

и по приближенным формулам (3) и (9а) для некоторых реакций. Очевидно, что точность расчета K_v, даваемая указанными приближенными методами, будет также и точностью, с которой $\tilde{K}_p$ по (8) или K_p^* по (14) аппроксимирует значение K_p, рассчитанное обычным статистическим методом.

По CH_4 и дейтерозамещенным метанам наборы фундаментальных частот взяты по [4] и [6] (частично по экспериментальным данным, частично по рассчитанным значениям [5].

Фундаментальные частоты и валентный угол H_2O и D_2O взяты из [7], $\sphericalangle$ HOH принят равным 104°31′.

По изотопическим молекулам четыреххлористого углерода наборы фундаментальных частот взяты по [8]. Эти значения основываются частично на экспериментальных данных [9], частично на приближенных расчетах. При этом для всех молекул $C^{35}Cl_\alpha^{37}Cl_\beta$, $(\alpha + \beta = 4)$ авторы дают по четыре частоты (одна невырожденная, одна дважды вырожденная и две трижды вырожденные), не учитывая того, что у $C^{35}Cl_3^{37}Cl$, $C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$, $C^{35}Cl^{37}Cl_3$ вырождение должно быть меньше. Однако, поскольку нас интересует в данном случае точность аппроксимации K_v посредством $\tilde{K}_v$ по (3), а не точное значение константы равновесия, эти неточности в наборе фундаментальных частот не имеют существенного значения для нашей цели. Несмотря на эти неточности, в наборе фундаментальных частот значение $\tilde{K}_p$ получается уже 300° K с большой точностью вследствие того, что определяется уже при этой температуре главным образом числами симметрии.

В случае H_2S и D_2S возникла дополнительная трудность, заключающаяся в том, что набор фундаментальных частот этих молекул по [10], [11] и по [12] не удовлетворял теореме Редлиха, если валентный угол HSH считать по данным [13], равным 92° 20′. Поэтому одна из сомнительных частот (934 см$^{-1}$) была исправлена на 833 см$^{-1}$, после чего теорема Редлиха выполнялась достаточно точно. Не настаивая на необходимости исправления именно этой частоты (что является недостаточно обоснованным), мы вынуждены были, однако, прибегнуть к такому исправлению, так как иначе невозможно было бы проверить точность аппроксимации K_v посредством K_v^* по уравнению (9а). На этом примере легко видеть, что использование несогласованных данных по частотам колебаний и геометрической конфигурации (не удовлетворяющих теореме Редлиха), например, неточных значений частот, может повести к ошибкам в K_v, а следовательно, и в K_p, достигающим 11—12%, вследствие того, что соответствующие части K_t, K_v и K_r, которые должны быть равны по уравнению (6), получаются различными из-за не согласованности данных по частотам и форме молекулы.

Использованные наборы фундаментальных частот и полученные результаты при расчете значений K_v и K_p даны ниже в таблицах.

Из табл. 6 и 7, дающих расчет K_v по (16), $\tilde{K}_v$ по (3) и $\tilde{K}_p$, мы видим, что даже при $\frac{\omega_{max}}{T} \approx 3$ $\tilde{K}_p$ дает ошибку, не превышающую

Таблица 3

Фундаментальные частоты $CH_\alpha D_\beta$ $(\alpha + \beta = 4)$.

В скобках указано вырождение частоты

CH_4	CH_3D	CH_2D_2	CH_3D	CD_4
2915 (1)	2983 (1)	2139 (1)	2141 (1)	2085 (1)
1306 (1)	1156 (1)	1082 (1)	1046 (1)	996 (1)
3020 (1)	3031 (1)	3013 (1)	2263 (1)	2258 (1)
3020 (2)	2205 (2)	2227 (1)	3015 (2)	2258 (2)
		2974 (1)		
1306 (2)	1307 (2)	1286 (1)	1988 (2)	996 (2)
		1033 (1)		
1520 (2)	1477 (2)	1424 (1)	1295 (2)	1054 (2)

Таблица 4

Фундаментальные частоты

	H_2O	D_2O	H_2S	D_2S
ω_1	3825	2758	2615	1892
ω_2	1653	1210	1265	(833)
ω_3	3935	2884	2630	(2000)

Таблица 5

Фундаментальные частоты $C^{35}Cl_\alpha^{37}Cl_\beta$ $(\alpha + \beta = 4)$

	ω_1 (1)	ω_2 (2)	ω_3 (3)	ω_4 (3)
$C^{35}Cl_4$	461,5	219,0	777	315,5
$C^{35}Cl_3^{37}Cl$	458,3	216,6	775	314,6
$C^{35}Cl_2^{37}Cl_2$	455,2	215,8	772	312,8
$C^{35}Cl^{37}Cl_3$	452,1	215,0	769	311,4
$C^{37}Cl_4$	448,9	212,8	767	310,2

Таблица 6

Реакции обмена дейтерия в метанах, $T = 2000°$ K. $\frac{\omega_{max}}{T} \approx 1{,}5$

Реакция	K_v по (16)	$\bar{K}_v$ по (3)	Ошибка в %	$\bar{K}_p$
$CH_4 + CH_2D_2 \rightleftarrows 2CH_3D$	0,891	0,910	+2,1	$^8/_3$
$CD_4 + CH_2D_2 \rightleftarrows 2CHD_3$	0,839	0,855	+1,7	$^8/_3$
$CH_4 + CHD_3 \rightleftarrows CH_3D + CH_2D_2$ . .	0,924	0,923	—0,04	6
$CH_3D + CHD_3 \rightleftarrows 2CH_2D_2$	1,037	1,015	—2,1	$^9/_4$
$CH_4 + CD_4 \rightleftarrows 2CH_2D_2$	0,804	0,801	—0,4	36
$CH_4 + CD_4 \rightleftarrows CH_3D + CHD_3$ . .	0,775	0,790	+1,9	16
Средняя абсолютная ошибка			1,4	

Таблица 7

Реакции обмена дейтерия в метанах, $T = 1000°$ K, $\frac{\omega_{max}}{T} \approx 3$

Реакция	K_v по (16)	$\tilde{K}_v$ по (3)	Ошибка в %	$\tilde{K}_p$
$CH_4 + CH_2D_2 \rightleftarrows 2CH_3D$	0,837	0,910	—8,7	$^8/_3$
$CD_4 + CH_2D_2 \rightleftarrows 2CHD_3$	0,785	0,855	+9,0	$^8/_3$
$CH_4 + CHD_3 \rightleftarrows CH_3D + CH_2D_2$ . .	0,958	0,923	—3,7	6
$CH_3D + CHD_3 \rightleftarrows 2CH_2D_2$	1,119	1,015	—9,3	$^9/_4$
$CH_4 + CD_4 \rightleftarrows 2CH_2D_2$	0,805	0,801	—0,5	36
$CH_4 + CD_4 \rightleftarrows CH_3D + CHD_3$ . . .	0,754	0,790	+4,8	16
Средняя абсолютная ошибка			6,0	

10%, несмотря на то, что молекулы, принимающие участие в равновесии имеют по 9 степеней свободы. При этом, вследствие больших различи K_p ошибки, вносимые приближенным методом, при 1000° K (727° C соответствуют (средняя ошибка в K_p 6%) неточности в $\Delta F^0 = 116$ кал

Таблица 8

Обмен дейтерия между H_2O и D_2S, $T = 1000°$ K $\frac{\omega_{max}}{T} \approx 4$

Реакция	K_v по (16)	K_v^* по (10)	Ошибка в %
$H_2O + D_2S \rightleftarrows D_2O + H_2S$	1,522	1,450	—4,7

Расчет $\tilde{K}_v$ по (3) при 1000° K дает для этой реакции 0,937 или ошибку в 38%. Таким образом в этом случае вследствие чрезвычайн больших частот H_2O необходимо применять второй приближенный метод дающий более точное значение K_p.

Таблица 9

Обмен ^{35}Cl и ^{37}Cl в $C^{35}Cl_\alpha{}^{37}C_\beta$ $(\alpha + \beta = 4)$

Реакция	K_v по (16)	$\tilde{K}_v$ по (3)	Ошибка в %	$\tilde{K}_p$
$C^{35}Cl_4 + C^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2 \rightleftarrows 2\,^{35}Cl_3{}^{37}Cl$	0,999	1,012	+1,3	$^8/_3$
$C^{35}Cl_4 + C^{35}Cl^{37}Cl_3 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows C^{35}Cl_3{}^{37}Cl + C^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$.	1,003	0,997	—0,6	6
$C^{35}Cl_4 + C^{37}Cl_4 \rightleftarrows 2C^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$.	1,002	0,983	—1,9	36
$C^{35}Cl_4 + C^{37}Cl_4 \rightleftarrows C^{35}Cl_3{}^{37}Cl +$ $+ C^{35}Cl^{37}Cl_3$	0,998	0,998	0,0	16
$C^{35}Cl_3{}^{37}Cl + C^{35}Cl^{37}Cl_3 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows 2C^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2$	0,997	0,985	—1,2	$^9/_4$
$C^{35}Cl_3{}^{37}Cl + C^{37}Cl_4 \rightleftarrows$ $\rightleftarrows C^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2 + C^{35}Cl^{37}Cl_3$ . .	0,999	0,987	—1,3	6
Средняя абсолютная ошибка			1,05	

Из рассмотрения табл. 9 видно, что в случае тяжелых молекул а CCl_4 K_p дает хорошее приближение уже при комнатной темпера-е, и, следовательно, K_p^* по (14) позволит спуститься при расчете еще 100—150° ниже. Таким образом в случае тяжелых молекул K_p ктически перестает зависеть от температуры, уже начиная с комнатной пературы. Результаты, полученные в настоящей работе, обобщены в бликованной работе автора и А. В. Фроста [14].

Выводы

Доказана теорема о том, что при $T \to \infty$ в приближении гармонического осциллятора, жесткого ротатора K_p зависит только от чисел симметрии.

Предложены два новых варианта статистического метода расчета изотопических равновесий, основанного на аппроксимации вибрационной ти константы равновесия K_p при помощи отношения произведений тот изотопических молекул и применении теоремы Редлиха. Получено ражение для K_p, зависящее только от чисел симметрии, дающее хоро-е приближение при $\frac{\omega_m}{T} \leqslant 1 - 2\,\frac{\text{см}^{-1}}{1^\circ\,\text{K}}$, где ω_{max} — максимальная часто-из частот колебаний молекул, участвующих в равновесии. Показано, что температуры $T^\circ\,\text{K} \geqslant 0{,}5\,\omega_{max}\,\text{см}^{-1} - 1\,\omega_{max}\,\text{см}^{-1}$, K_p практически почти зависит от температуры. Дан приближенный метод расчета K_p для тем-ратур $T^\circ\,\text{K} \geqslant \frac{\omega_{max}}{4}\,\text{см}^{-1}$, требующий знания чисел симметрии и гео-трической формы (но не размеров) всех участвующих в равновесии лекул и набора фундаментальных частот только одной из изотопических лекул каждого рода. Показано, что отношение произведений главных ментов инерции изотопических молекул не зависит от абсолютных змеров молекул, а только от масс и геометрической формы изотопи-ких молекул и может быть рассчитано из этих данных. Изложенные тоды расчета иллюстрированы примерами.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Лаборатория молекулярной спектроскопии

Поступила
15. I. 1947

ЛИТЕРАТУРА

O. Redlich, Zeitschr. f. phys. Chem. Abt. B, **28**, 371, 1935.
E. P. Wilson, Journ. Chem. Phys., **9**, 76, 1941.
В. М. Татевский, ЖЭТФ, **15**, 445, 1945.
G. E. MacWood a. H. C. Grey, Journ. Chem. Phys., **4**, 402, 1936.
D. M. Dennison a. Johnston, Phys. Rev., **47**, 93, 1935.
. W. F. Edgell, Journ. Chem. Phys., **13**, 539, 1945.
. D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys., **12**, 175, 1940.
. R. C. Lord a. E. R. Blanchard, Journ. Chem. Phys., **4**, 707, 1936.
Laugseth, Zeitschr. f. Phys., **72**, 350, 1931.
. H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme, Berlin, 1936.
. A. Nilsen a. H. H. Nilsen, Journ. Chem. Phys., **5**, 227, 1937.
. K. W. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig, 1943.
. G. M. Murphy a. J. E. Vance, Journ. Chem. Phys., **6**, 426, 1938.
. В. М. Татевский и А. В. Фрост, Вестник Моск. гос. ун-та, № 12, 113, 1947.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕММ ПОДОБИЯ К РАСЧЕТУ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ИЗОТОПИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. М. Татевский

Леммы подобия лежат в основе исследования малых колебаний систем с сосредоточенными массами при помощи моделей. Эти леммы могут быть также использованы для расчетов частот колебательного спектра изотопических молекул при некоторых специальных дополнительных условиях, как будет показано ниже.

Сущность лемм подобия заключается в следующем:

I. Подобное геометрическое преобразование системы точечных масс (не изменяющее масс и потенциальной функции) не меняет частот собственных колебаний системы. Частоты собственных колебаний системы зависят только от геометрической конфигурации (формы) системы, но не от ее абсолютных размеров.

II. Квадрат частоты собственных колебаний системы есть однородная функция степени $+1$ от коэффициентов упругости или степени -1 от коэффициентов влияния [1].

III. Квадрат частоты собственных колебаний системы есть однородная функция от обратных величин масс системы степени $+1$.

Эти положения легко могут быть доказаны из рассмотрения характеристического уравнения для малых колебаний, определяющего частоты собственных колебаний системы, которое для этой цели удобно записать в форме, выведенной автором [1]:

$$|C_{ij}\lambda^2 + R_{ij}| = 0, \qquad (1)$$
$$\lambda = 2\pi ic\omega,$$

где $i = \sqrt{-1}$, c — скорость света, ω — частота колебаний в см$^{-1}$, C_{ij} — так называемые коэффициенты влияния, R_{ij} — коэффициенты подвижности. Коэффициенты C_{ij} и R_{ij} связаны с потенциальной энергией U и кинетической энергией T соотношениями:

$$2U = \sum_{i,j} C_{ij} Q_i Q_j,$$
$$2T = \sum_{i,j} R_{ij} p_i p_j, \qquad (2)$$

где Q_i — силы, p_i — импульсы.

Существенно, что при выборе в качестве координат $3N - 6$ независимых расстояний между массами системы выражения для R_{ij} не содержат длин. Этот результат следует из общих формул, полученных М. Е. Елиашевичем [2]. Очень простым способом это было показано автором [1].

При этом величины R_{ij} могут быть только трех видов:

1. Если координаты q_i и $q_j (i \neq j)$ имеют общую массу m, то

$$R_{ij} = \frac{\cos\left(\bar{q}_i^0, \bar{q}_j^0\right)}{m}.$$

2. Если координаты q_i и q_j $(i \neq j)$ не имеют общей массы, то

$$R_{ij} = 0.$$

3. Если $i = j$, то

$$R_{ii} = \frac{1}{m'} + \frac{1}{m''},$$

де m' и m'' — массы, стоящие на концах координаты q_i.

Из вида коэффициентов подвижности R_{ij} следуют леммы I и III.

Лемма II очевидна из вида характеристического уравнения. Легко идеть, что для молекулы типа

$$^{M}X^{m}Y_{n} \text{ и } ^{M}X^{\overline{m}}\overline{Y}_{n}, \tag{3}$$

где $\overline{Y}$ — изотоп элемента Y), условия леммы III будут приближенно ыполнены, если $M \gg m$, $\overline{M} \gg \overline{m}$, так как тогда можно положить $\frac{1}{M} \approx 0$ выражениях для R_{ij} и лемма III будет выполняться.

Отсюда видно, что для молекул типа (3) частоты колебаний ω и $\overline{\omega}$ удут приближенно связаны соотношением:

$$\overline{\omega} \approx \omega \left(\frac{m}{\overline{m}}\right)^{1/2}. \tag{4}$$

Это соотношение может быть использовано для расчетов частот колебаний одной из изотопических молекул (3) по частотам другой. Степень точности соотношения (4) иллюстрируется ниже таблицами, где по экспериментально измеренным частотам гидридов рассчитаны по (4) частоты полнозамещенных дейтеридов и произведено сравнение экспериментальных и вычисленных значений. Рассчитаны также частоты колебаний молекул [SiD_4, GeD_4, соединения трития T и ионы $Mo^{17}O_4^-$, $W^{17}O_4^-$, $J^{17}O_3^-$], еще не измеренные экспериментально.

Экспериментально измеренные значения частот H_2O, D_2O, T_2O * как использованные в расчете, так и приведенные для сравнения с рассчитанными по (4), были взяты из работы Либби [3]. Экспериментально измеренные значения частот остальных молекул взяты по данным монографии Кольрауша [5]. Частоты молекул, содержащих тритий, рассчитаны по экспериментально измеренным частотам соответствующих дейтеридов или гидридов (SiT_4, GeT_4).

Использованы следующие значения m_H, m_D, m_T: $m_H = 1{,}008$; $m_D = 2{,}015$; $m_T = 3{,}017$; $\left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{1/2} = 0{,}7075$; $\left(\frac{m_D}{m_T}\right)^{1/2} = 0{,}817$; $\left(\frac{m_H}{m_T}\right)^{1/2} = 0{,}578$.

Таблица 1

Молекулы XY_2

	H_2O экспер.	D_2O экспер.	D_2O по (4)	Ошибка в %	T_2O по [3]	T_2O по (4)	Ошибка в %	H_2S экспер.	D_2S экспер.	D_2S по (4)	Ошибка в %
ω_2	1654	1210	1170	—3,3	1018	989	—2,9	1290	934	913	—2,3
ω_1	3825	2758	2706	—1,9	2297	2253	—1,9	2615	1892	1850	—2,2
ω_3	3936	2884	2785	3,4	2436	2356	—2,8	2685	2000	1900	—5,0

* Частоты T_2O, использованные для сравнения в табл. 1 рассчитаны Либби обычным методом из упругих постоянных H_2O.

Таблица 1 (продолжение)

	T_2S экспер.	T_2S по (4)	H_2Se экспер.	D_2Se экспер.	D_2Se по (4)	Ошибка в %	T_2Se экспер.	T_2Se по (4)
ω_2	—	763	1074	745	760	+2,0	—	609
ω_1	—	1546	2260	1630	1599	—1,9	—	1332
ω_3	—	1634	2350	1696	1663	—2,0	—	1386

Таблица 2

Молекулы XY_3

	NH_3 экспер.	ND_3 экспер.	ND_3 по (4)	Ошибка в %	NT_3 по (4)	PH_3 экспер.	PD_3 экспер.	PD_3 по (4)	Ошибка в %	PT_3 по (4)
ω_6	1066	817	754	—7,7	667	1041	760	737	—3,0	621
$\omega_{3,5}$	1828	1302	1293	—0,7	1064	1185	843	838	—0,6	689
ω_1	3508	2508	2482	—1,0	2049	2407	1719	1703	—0,9	1404
$\omega_{2,4}$	3415	2556	2416	—5,8	2088	—	—	—	—	—

Таблица 2 (продолжение)

	AsH_3 экспер.	AsD_3 экспер.	AsD_3 по (4)	Ошибка в %	AsT_3 по (4)
ω_6	908	651	642	—1,4	532
$\omega_{3,5}$	1600	714	708	—0,8	583
ω_1	2191	1556	1550	—0,4	1271
$\omega_{2,4}$		—	—	—	—

Таблица 3

Молекулы XY_4

	CH_4 экспер.	CD_4 экспер.	CD_4 по (4)	Ошибка в %	CT_4 по (4)	SiH_4 экспер.	SiD_4 экспер.	SiD_4 по (4)	Ошибка в %	SiT_4 по (4)
$\omega_{2,3}$	1520	1075	1075	0,0	878	978	—	692	—	565
$\omega_{4,5,6}$	1304	985	923	—6,3	805	910	—	644	—	526
ω_1	2915	2085	2062	—1,1	1703	2187	—	1547	—	1264
$\omega_{7,8,9}$	3072	2258	2173	—3,8	1845	2183	—	1544	—	1262

Таблица 3 (продолжение)

	GeH_4 экспер.	GeD_4 экспер.	GeD_4 по (4)	Ошибка в %	GeT_4 по (4)
$\omega_{2,3}$	820	—	580	—	474
$\omega_{4,5,6}$	934	—	661	—	540
ω_1	1989	—	1407	—	1150
$\omega_{7,8,9}$	2110	—	1493	—	1220

Таблица 4

Ионы XY_4

	NH_4^+ экспер.	ND_4^+ экспер.	ND_4^+ по (4)	Ошибка в %	NT_4^+ по (4)	$M^{IV}O_4^-$ экспер.	$M^{IV}O_4^-$ по (4)	$W^{IV}O_4^-$ экспер.	$W^{IV}O_4^-$ по (4)
$\nu_{2,3}$	1700 1750	1215 —	1203 1238	—0,99 —	993 —	218 —	211 —	325 —	315 —
$\nu_{4,5,6}$	1398 1424	1065 —	989 1007	—7,1 —	870 —	360 —	349 —	452 —	438 —
ν_1	3040	2214	2151	—2,8	1809	944	916	934	906
$\nu_{7,8,9}$	3142	2346	2223	—5,2	1917	896	869	840	815

Таблица 5

Ионы XY_3 и XY_4

	$J^{VII}O_3^-$ экспер.	$J^{VII}O_3^-$ по (4)		$Re^{VII}O_4^-$ * экспер.	$Re^{VII}O_4^-$ по (4)
$\omega_{2,5}$	326	316	$\omega_{2,3}$	337	327
ω_6	360	349	$\omega_{4,5,6}$	369	358
ω_1	790	766	$\omega_{7,8,9}$	933	905
$\omega_{3,4}$	820	795	ω_1	985	956

* 60° раствор $HReO_4$.

Рассмотрение табл. 1—5 показывает, что ошибки при расчете по (4) частот дейтеридов по частотам гидридов и частот соединений трития типа (3) по частотам дейтеридов в общем невелики, за исключением нескольких случаев, где ошибки достигают 6—8%.

В остальных случаях ошибки при расчете по (4) лишь немного превышают поправки на ангармоничность, которые обычно трудно ввести, и, следовательно, неточность, допустимая при использовании частот, рассчитанных таким методом, как правило, близка к неточности, допускаемой при использовании в различного рода расчетах частот, не исправленных на ангармоничность, что часто практикуется. Можно отметить также уменьшение ошибки при возрастании центральной массы M, как это и следует из теоретических соображений. Следовательно, можно ожидать, что рассчитанные значения частот SiD_4 и GeD_4 содержат меньшую ошибку, чем рассчитанные значения частот CD_4.

Таким образом соотношение (4) позволяет рассчитать частоты молекулы ${}^{M}X^{\overline{m}}\overline{Y}_n$ по частотам молекулы ${}^{M}X^{m}Y_n$ и массам атомов Y и $\overline{Y}$. При этом не требуется данных о потенциальной функции и геометрической конфигурации молекулы.

Можно несколько повысить точность рассчитанных значений частот следующим методом. Рассмотрим изменение частоты в следующем ряду молекул:

$$\underset{\omega}{{}^{M}X^{m}\overline{Y}_n} \rightarrow \underset{\rightarrow\omega\rightarrow}{({}^{M'}X^{m}Y_n)} \rightarrow \underset{\omega.}{{}^{M}X^{m}Y_n}, \qquad (5)$$

При этом мы рассматриваем гипотетическую молекулу $({}^{M'}X^{m}Y_n)$ в качестве промежуточной стадии замещения, с изотопом ${}^{M'}X$ (который может и не

существовать реально) таким, что

$$\frac{M}{M'} = \frac{\bar{m}}{m}. \qquad (6)$$

При этом условия леммы III точно выполняются для молекул

$$^{M}X^{\bar{m}}\bar{Y}_n \text{ и } ^{M'}X^{m}Y_n.$$

Тогда будем иметь

$$\tilde{\omega}^2 = \frac{\bar{m}}{m}\,\bar{\omega}^2, \qquad (7)$$

$$\omega^2 = \tilde{\omega}^2 + \frac{\partial(\tilde{\omega}^2)}{\partial\mu}\,d\mu, \qquad (8)$$

$$\mu = \frac{1}{M'}, \quad d\mu = \frac{1}{M} - \frac{1}{M'}.$$

При $M' \gg 1$, $M \gg 1$ $d\mu$ мало.

Кроме того,

$$\frac{\partial(\tilde{\omega}^2)}{\partial\mu} \approx \frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}.$$

Используя эти обстоятельства и (7), получим

$$\bar{\omega}^2 = \frac{m}{\bar{m}}\left(\omega^2 - \frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}\,d\mu\right),$$

$$\bar{\omega} = \omega\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{1}{\omega^2}\,\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}\,d\mu\right)^{1/2}. \qquad (9)$$

Так как поправочный член в скобке мал, то для вычисления $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}$ мо гут быть использованы очень упрощенные методы.

В частности, можно при расчете $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}$ учитывать только диагональны элементы матрицы U и во многих случаях достаточно такого же приближе ния и для матрицы T.

Если характеристическое уравнение, определяющее ω, распадаетс вследствие свойств симметрии на уравнения меньшей степени, расче $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}$ сильно упрощается. Если одна из координат симметрии полносты отделяется, давая характеристическое уравнение типа:

$$C \cdot 4\pi^2 c^2 \omega^2 - R = 0,$$

то

$$\frac{1}{\omega^2}\,\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu} = \frac{1}{R}\,\frac{\partial R}{\partial\mu}. \qquad (10)$$

По уравнению типа (10) может быть рассчитан поправочный член в (9 для антисимметричной частоты трехмассовых симметричных молекул XY_2 полносимметричной и дважды вырожденной частоты в тетраэдрически молекулах типа XY_4 и т. д.

В случае, если приведенные по симметрии уравнения имеют степен выше первой, то при наличии одной или нескольких частот, значительн (в 2—3 раза) превосходящей остальные частоты, можно произвести отде ление низких частот, например, по методу, данному Вильсоном [5], чт в случае характеристического уравнения с одной высокой и одной низко частотами приводит к полному отделению низкой частоты. Для высоки частот часто можно учитывать только диагональные члены в матрица U и T для вычисления $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu}$.

Подобные приемы приводят к следующим результатам:

1. Молекулы типа $^{M}X^{m}Y_2$

$$\alpha = (YXY);$$

$$\bar{\omega}_3 = \omega_3 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1 - \cos\alpha}{\frac{1}{M}(1 - \cos\alpha) + \frac{1}{m}} d\mu\right)^{1/2}; \tag{11}$$

$$\bar{\omega}_1 = \omega_1 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1 + \cos\alpha}{\frac{1}{M}(1 + \cos\alpha)\frac{1}{m}} d\mu\right)^{1/2} \tag{12}$$

при учете только диагональных элементов матриц U и T в центрально линейной системе координат);

$$= \omega_2 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{\sin^2\alpha}{2\left\{m\left[\frac{1}{M}(1 + \cos\alpha) + \frac{1}{m}\right] - \sin^2\frac{\alpha}{2}\right\}\left[\frac{1}{M}(1 + \cos\alpha) + \frac{1}{m}\right]} d\mu\right)^{1/2}$$

при отделении ω_2 от ω_1 по методу Вильсона, в центрально линейной системе координат).

2. Молекулы типа $^{M}X^{m}Y_3$

$$\alpha = (YXY);$$

$$\bar{\omega}_1 = \omega_1 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1 + 2\cos\alpha}{\frac{1}{M}(1 + 2\cos\alpha) + \frac{1}{m}} d\mu\right)^{1/2} \tag{14}$$

при учете только диагональных элементов U и T в центрально линейной системе координат);

$$_6 = \omega_6 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{4\sin^2\frac{\alpha}{2}(1 + 2\cos\alpha)}{m\left[\frac{1}{M}(1 + 2\cos\alpha) + \frac{1}{m}\right]\left\{3\left[\frac{1}{M}(1 + 2\cos\alpha) + \frac{1}{m}\right] - \frac{4}{m}\sin^2\frac{\alpha}{2}\right\}} d\mu\right)^{1/2} \tag{15}$$

при отделении ω_6 от ω_1, по Вильсону, в центрально линейной системе координат);

$$\bar{\omega}_{2,4} = \omega_{2,4} \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{1 - \cos\alpha}{\frac{1}{M}(1 - \cos\alpha) + \frac{1}{m}} d\mu\right)^{1/2} \tag{16}$$

при учете только диагональных элементов U и T в центрально линейной системе координат).

$$\bar{\omega}_{3,5} = \omega_{3,5} \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2} \times$$

$$\times \left(1 - \frac{\sin^2\frac{\alpha}{2}(1 - \cos\alpha)}{m\left[\frac{1}{M}(1 - \cos\alpha) + \frac{1}{m}\right]\left\{1{,}5\left[\frac{1}{M}(1 - \cos\alpha) + \frac{1}{m}\right] - \frac{1}{m}\sin^2\frac{\alpha}{2}\right\}} d\mu\right)^{1/2} \tag{17}$$

при отделении $\omega_{3,5}$ от $\omega_{2,4}$, по Вильсону, в центрально линейной системе координат).

3. Тетраэдрические молекулы типа $^{M}X^{m}Y_4$

$$\bar{\omega}_1 = \omega_1 \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}; \quad \frac{\partial(\omega_1^2)}{\partial\mu} = 0; \tag{18}$$

$$\bar{\omega}_{2,3} = \omega_{2,3} \left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}; \quad \frac{\partial(\omega_{2,3}^2)}{\partial\mu} = 0; \tag{19}$$

$$\bar{\omega}_{7,8,9} = \omega_{7,8,9}\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{4}{\frac{3}{m} + \frac{4}{M}}\,d\mu\right)^{1/2} \quad (20)$$

(при учете только диагональных членов U и T в системе естественных координат (длины связей и углы) по Ельяшевичу [2]);

$$\bar{\omega}_{4,5,6} = \omega_{4,5,6}\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}\left(1 - \frac{8}{3\left(\frac{1}{m} + \frac{8}{3}\cdot\frac{1}{M}\right)}\,d\mu\right)^{1/2} \quad (21)$$

(при учете только динамических членов U и T в системе естественных координат [5]), или

$$\bar{\omega}_{4,5,6} = \omega_{4,5,6}\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}\left(1\frac{24\,M^2\left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3M}\right)^2 - 64M\left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3M}\right) + \frac{128}{3}}{\left[9M^2\left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3M}\right)^2 - 32\right]\left(\frac{1}{m} + \frac{4}{3M}\right)}\,d\mu\right)^{1/2} \quad (22)$$

(при отделении $\omega_{4,5,6}$ от $\omega_{7,8,9}$, по Вильсону, в системе естественных координат).

При расчете по формулам (11) — (22) значение массы M принималось равным

$$M_{\text{ср}} = \frac{M' + M}{2},$$

когда это могло иметь некоторое значение, хотя обычно эта поправка несущественна.

Формула (22) дает несколько лучший результат, чем (21) при расчете $\omega_{4,5,6}$ CD_4 (ошибка уменьшается с 1,4 до 0,61%). Обозначения частот в формулах (11) — (22) взяты по монографии Кольрауша [4].

При расчетах по формулам (11) — (22) были использованы значения углов α, данные в табл. 6.

Таблица 6

	H_2O	H_2S	H_2Se	NH_3	PH_3	AsH_3
α	104°31′	85°	≈ 90°	108°	100°	96°

Результаты расчетов по формулам (11) — (22) приведены ниже в табл. 7, 8, 9. За исключением немногих случаев точность рассчитанных значений удовлетворительна. Расчеты по формулам (11) — (22) не требуют знания потенциальной функции молекулы.

Таблица 7

	D_2O по (9)	Ошибка в %	T_2O по (9)	Ошибка в %	D_2S по (9)	Ошибка в %	T_2S по (9)	D_2Se по (9)	Ошибка в %	T_2Se по (9)
ω_2	1209	−0,08	1015	−0,29	926	−0,86	773	765	+2,68	612
ω_1	2766	+0,29	2300	+0,13	1885	−0,37	1574	1609	−1,29	1340
ω_3	2885	+0,03	2431	−0,21	1922	−3,9	1652	1673	−1,36	1394

Следует сделать еще несколько замечаний по поводу рассчитанных значений частот.

Таблица 8

	ND_3 по (9)	Ошибка в %	PD_3 по (9)	Ошибка в %	AsD_3 по (9)	Ошибка в %
ω_6	809	—0,98	762	+0,26	651	0,0
$\omega_{3,5}$	1329	+2,07	847	+0,47	711	—0,42
ω_1	2515	+0,28	1721	+0,12	1558	+0,13
$\omega_{2,4}$	2518	—1,49	—	—	—	—

Таблица 9

	CD_4 по (9)	Ошибка в %	SiD_4 по (9)	GeD_4 по (9)
$\omega_{2,3}$	1075	0,0	692	580
$\omega_{4,5,6}$	991 *	+0,61	669	673
ω_1	2062	—1,1	1547	1407
$\omega_{7,8,9}$	2276 *	+0,8	1579	1506

* Рассчитано с учетом того, что в (9) при вычислении $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial M}$ следует взять некоторое среднее значение между $M' = 6$ и $M = 12$. Было взято $M_{ср} = 9$; в других случаях это обстоятельство несущественно.

Строго говоря, уравнение (4) связывает не частоты $\bar{\omega}$ молекулы ${}^{M}X^{\bar{m}}Y_n$ и ω молекулы ${}^{M}X^{m}Y_n$, а частоту $\tilde{\omega}'$ молекулы ${}^{M''}X^{m}Y_n$ и ω молекулы ${}^{M}X^{m}Y_n$, т. е.

$$\tilde{\omega}' = \omega\left(\frac{m}{\bar{m}}\right)^{1/2}. \tag{23}$$

При этом

$$\frac{M''}{M} = \frac{\bar{m}}{m}.$$

Например, в случае $H_2{}^{79}Se$ и ${}^2D_2{}^{79}Se$ с частотами ω и $\bar{\omega}$ выражение

$$\omega\left(\frac{m_H}{m_D}\right)^{1/2}$$

дает частоту колебаний $\tilde{\omega}'$ гипотетической молекулы ${}^2D_2{}^{158}Se$. Ясно, что при переходе от ${}^2D_2{}^{158}Se$ к ${}^2D_2{}^{79}Se$ частота может только расти, т. е. в общем случае

$$\bar{\omega} \geqslant \tilde{\omega}', \tag{24}$$

и уравнение (4) всегда должно давать несколько заниженные значения частот *. Это выполняется при сравнении экспериментальных данных с

* Равенство будет иметь место в (24) в тех случаях, когда $\frac{\partial(\omega^2)}{\partial\mu} = 0$, например при ω_1 и $\omega_{2,3}$ для молекулы типа CH_4.

рассчитанными во всех случаях кроме частоты $\bar{\omega}_2$ D_2Se. Невыполнени соотношения (24) для $\bar{\omega}_2$ D_2 Se, повидимому, следует объяснить или по грешностями в экспериментальных значениях частот $\omega_2 H_2Se$ и $\bar{\omega}_2 D_2S$ или тем обстоятельством, что частоты H_2Se и D_2Se не были исправлен на ангармоничность и не являются частотами малых колебаний, чт является существенным обстоятельством для справедливости всех прове денных рассуждений.

Повидимому, так же следует объяснить расхождение между экспери ментальным и рассчитанным значением частоты $\bar{\omega}_1$ CD_4, так как в это случае

$$\frac{\partial (\omega_1^2)}{\partial \mu} = 0$$

и уравнение (4) должно давать точное значение частоты $\bar{\omega}_1$ CD_4.

В остальных случаях знак ошибки при расчете по формуле (4) всегд отрицательный, как это и следует из (24).

Таким образом мы видим, что изложенные выше соображения могу в некоторых случаях быть также использованы для контроля правильност принятия тех или других значений фундаментальных частот некоторы изотопических молекул.

Выводы

Указан метод использования лемм подобия для вычисления часто колебаний изотопических молекул XY_n по экспериментальным данны для молекул, замещенных другими изотопами. Метод иллюстрирован н примерах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Лаборатория молекулярной спектроскопии

Поступила
23. V. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, ЖЭТФ, **15**, 445, 1945.
2. М. Е. Ельяшевич, Усп. физ. наук, **28**, 482, 1946.
3. W. F. Libby, Journ. Chem. Phys., **11**, 101, 1943.
4. K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, Leipzig, 1943.
5. E. P. Wilson, Journ. Chem. Phys., **9**, 76, 1941.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МАКСИМУМЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Т. И. Попова и Т. А. Крюкова

На кривых «сила тока — напряжение», получаемых с капельным ртутным электродом, часто наблюдаются аномальные возрастания силы тока, вызванные размешивающими жидкость тангенциальными движениями поверхности, которые получили название полярографических максимумов.

А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [1] была дана теория полярографических максимумов, вызванных неравномерностью поляризации (максимумы 1-го рода). Им было показано, что величина максимумов зависит от скорости движения поверхности капельного электрода, которая, в свою очередь, зависит, с одной стороны, от величины падения потенциала вдоль поверхности капли, определяемого неравномерностью поляризации, и, с другой стороны, от подвижности поверхности, определяемой величиной заряда и электропроводностью А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем было найдено уравнение для скорости движения поверхности ртутно-капельного электрода, которое, вследствие сложности геометрических условий, в случае капельного электрода имеет, однако, только полуколичественное значение. Тем не менее на основе этого уравнения им удалось объяснить возникновение положительных и отрицательных полярографических максимумов.

На основании расчета зависимости подвижности поверхности от заряда А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич показали, что скорость движения поверхности проходит при определенных значениях положительного и отрицательного заряда через максимум, что должно привести к появлению двух полярографических максимумов на кривой «сила тока — потенциал», справа и слева от электрокапиллярного нуля, при разряде ионов, восстанавливающихся при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой.

Однако этот основной вывод теории не был подтвержден на опыте. Обзор многочисленной литературы по полярографическим максимумам 1-го рода показывает, что никто из исследователей не получал второго максимума при потенциалах отрицательной ветви электрокапиллярной кривой в случае электрохимических процессов, которые приводят к появлению максимума 1-го рода при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой, хотя казалось бы, что условия, благодаря которым возник максимум при потенциалах положительной ветви, сохраняются и для потенциалов, соответствующих отрицательной ветви. Объяснение этого нужно искать в некотором различии условий возникновения положительных и отрицательных максимумов.

Как уже было упомянуто выше, А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич показали, что скорость движения зависит не только от подвижности поверхности, но и от величины падения потенциала в растворе вдоль поверхности капли; последняя же зависит как от различия в длине путей тока, так и от различия в условиях подачи восстанавливающегося вещества к различным частям ртутного капельного электрода. Это обстоятельство и приводит к характерным отличиям между положительными и отрицательными максимумами.

З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Третьяков [2] впервые заметили, что условия возникновения разностей потенциалов между различными точками у поверхности ртутного электрода различны в зависимости от знака заряда поверхности. Разберем это различие на примере капельного электрода.

В случае капельного электрода нижняя часть электрода поляризуется сильнее, чем верхняя. Когда поверхность ртути заряжена положительно, поверхностное натяжение увеличивается с ростом поляризации и создается движение сверху вниз, так как движение происходит от мест с меньшим к местам с бóльшим поверхностным натяжением. В результате этого движения струя свежего раствора приходит в соприкосновение с верхней частью капли и еще более уменьшает ее поляризацию. Различие в потенциалах и поверхностных натяжениях между нижней и верхней частями капли еще более возрастает и движение вниз усиливается.

Когда поверхность ртути заряжена отрицательно, увеличение поляризации вызывает уменьшение поверхностного натяжения. Вследствие этого в верхней части капли поверхностное натяжение больше, чем в нижней, и движение поверхности и прилегающих слоев электролита происходит вверх. При этом свежий раствор подается к нижней части капли, вследствие чего уменьшается ее поляризация и разность потенциалов между верхом и низом капли снижается. В результате движение поверхности ртутной капли ослабляется. Таким образом, в то время как для положительно заряженной поверхности влияние различий в длине путей тока и в условиях подачи раствора к различным частям капли взаимно усиливают друг друга, в случае отрицательно заряженной поверхности они антагонистичны, что делает условия возникновения полярографических максимумов на отрицательной ветви менее благоприятными. Более детальный анализ условий поляризации отрицательно заряженной поверхности в струе электролита показал, что условия эти делаются особенно неблагоприятными для возникновения разностей потенциалов вдоль поверхности при наступлении концентрационной поляризации. Этим объясняется резкое спадание силы тока отрицательных полярографических максимумов при появлении заметной концентрационной поляризации.

В силу этих же обстоятельств, в случае разряда ионов, восстанавливающихся при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой (например, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} и др.), движение, прекращающееся при потенциале электрокапиллярного нуля, не может вновь развиться при потенциалах отрицательной ветви.

Таким образом по теории следовало ожидать, что если условия подачи деполяризатора к различным частям электрода сделать одинаковыми или же если условия возбуждения движения сделать не зависимыми от электрохимического процесса, то на кривой «сила тока — потенциал» должны получаться два максимума.

Для проверки теории нами в качестве возбудителя движения было использовано внешнее электрическое поле, вызванное током, проходящим через раствор и не связанным с процессом электровосстановления на ртутном капельном электроде.

Измерение скорости движения электролита может быть произведено различными способами, например фотосъемкой движущихся взвешенных в этой жидкости твердых частиц (уголь, графит), однако этот способ измерения весьма трудоемок. Проще определять скорость движения поверхности электрода по величине предельного тока разряда какого-либо иона, восстанавливающегося при потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой (например, Hg_2^{2+}), подобно тому как это делала Т. А. Крюкова [3] при изучении торможения движения поверхности капли ртути поверхностно-активными веществами.

Для того чтобы ток электровосстановления сам не вызывал движения поверхности, необходимо применять очень малые концентрации восстанавливающегося вещества. В этих условиях процесс электровосстановления служит лишь показателем интенсивности движения, что и было использовано нами в данной работе.

Экспериментальная часть

Прибор, применявшийся нами, представлен на рис. 1.

В средней части прибора находится ртутный капельный электрод (катод), состоящий из капилляра *1* длиной 20 см, с внутренним диаметром 0,09 мм, соединенного через шлифы с резервуаром для ртути *2*. Погруженный в раствор конец капилляра был обрезан под прямым углом. Резервуар для ртути *2* посредством отвода *3* сообщался с грушей и манометром для создания необходимого постоянного давления. Ртуть, капающая из капилляра, могла быть собрана в воронке *4* и отобрана через кран *5*. В качестве другого электрода (анода) служил слой ртути *6*, налитый в нижней части прибора.

уг воронки *4*. Поверхность анода составляла 3,5 см². Расстояние между катодом одом было 4 см. Для поляризации ртутного капельного катода употреблялась ная схема.

Потенциал капельного электрода измерялся компенсационно против 0,01 *N* калоного электрода. Сифон *9* каломельного электрода подводился к поверхности ной капли на расстояние 1 мм через отвод *7* со шлифом *8*. он был расположен в плоскости, ендикулярной к направлению и проходящей через центр ии.

При помощи трубок *10* со шлиии на концах прибор соединялся дородной установкой (электрором). Для очистки водорода менялся палладиевый катализа- и раствор плумбита натрия. щенный водород пропускался з раствор в течение 3 час. до ного удаления растворенного уха. Водород из прибора выхочерез трубки *11* с водяными юрами.

В боковые отростки прибора цились на шлифах платиновые роды *12*, посредством которых капельный ртутный электрод надывалось внешнее электричеполе. В качестве источника тока создания поля использовалась ая батарея БС-70 с максимальной ой разрядного тока 20 mA.

Положительный полюс батареи соединялся к одному из зажимов тика сопротивления; отрицательполюс соединялся с другим имом. От подвижного контакта ика ток ответвлялся через миллперметр к аноду поля. Катод я присоединялся к зажиму мока, соединенному с отрицательполюсом сухой батареи. Переением подвижного контакта мо- было устанавливать необходиу силу тока, проходящего через ктролит. Проходящий через каный электрод ток измерялся посредственно соединенным с ним кальным гальванометром.

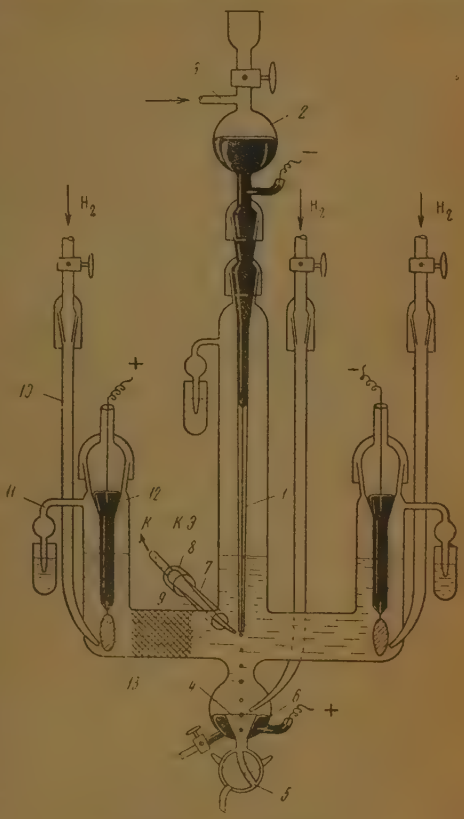


Рис. 1. Схема прибора

Для того чтобы уменьшить диффузию кислорода, выделяющегося на платиновом оде, анодное пространство отделялось пробкой из стеклянной ваты. Опыты покаи, что диффузия кислорода через пробку из стеклянной ваты была незначительна практически не влияла на результаты опытов. Сила тока, проходящего через элеколит, устанавливалась таким образом, чтобы падение потенциала в растворе вдоль аметра капли (1 мм) составляло 0,03—0,10 V.

Напряжение поля вычислялось по формуле:

$$E = \frac{I}{S\varkappa},$$

е I — сила тока в амперах, S — площадь сечения горизонтальной трубки прибора см², $\varkappa$ — удельная электропроводность в ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

Падение потенциала на каплю рассчитывалось по формуле: $\Delta\Phi = \frac{3}{2} Ed$, где d аметр капли.

Вычисление напряжения поля из измеренной силы тока позволяло не учитывать ение потенциала на самих платиновых электродах. Режим вытекания ртути из пилляра был выбран таким, чтобы максимумом 2-го рода, обусловленным вытекаем ртути, можно было пренебречь. Период образования каплия был 5—6 сек. при ении 146 мм рт. ст. Опыты, проведенные с раствором 3 *N* KCl + $3 \cdot 10^{-4}$ *N* $HgCl_2$, казали, что при этих условиях капания ртути максимум 2-го рода практически

отсутствует. При данном режиме вытекания ртути измерялся ток заряжения, получа щийся в чистых растворах перхлората калия, на который впоследствии вносила поправка при вычислении величин токов, вызванных электрохимическим процесс

Все применявшиеся реактивы были тщательно очищены; соли несколько р перекристаллизованы из дважды перегнанной воды, не содержащей поверхност активных веществ. Растворы для исследования также приготовлялись на дважды пе гнанной дестиллированной воде, не содержащей поверхностно-активных вещес отсутствие которых проверялось по методу Т. А. Крюковой [4].

Опыты проводились с двухлористой ртутью $HgCl_2$ и перхлорат ртути $Hg_2(ClO_4)_2$. В качестве постороннего электролита использовали хлористый калий и перхлорат калия.

Для качественного наблюдения характера движения поверхнос ртутной капли под действием поля проводились опыты с электролитам содержащими порошок отмытого и прокаленного древесного угля. При п мощи микроскопа (увеличение 27) можно было наблюдать, что наложен электрического поля с напряжением $E = 0,25—0,7$ V см, что соответству падению потенциала на каплю, равному 0,04—0,1 V, приводило в движен поверхность ртутной капли и прилегающие слои электролита в напра лении от анода к катоду поля при положительном заряде поверхности в обратную сторону при отрицательном заряде поверхности.

При потенциале электрокапиллярного нуля движение поверхнос ртути прекращалось. Одновременно с этими наблюдениями снимали кривые «сила тока — потенциал». При наложении слабых электрическ полей ($E = 0,25—0,7$ V/см) на ртутный капельный электрод в раствор содержащем ионы ртути, мы наблюдали появление двух максимумов то при потенциалах соответственно положительной и отрицательной ветв электрокапиллярной кривой. В дальнейшем мы будем называть, так как Гейровский, эти максимумы положительным и отрицательным. П потенциале электрокапиллярного нуля ток падал до диффузионно

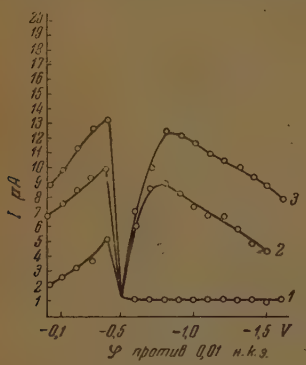


Рис. 2. Поляризационные кривые в $2,57 \cdot 10^{-4}$ N $HgCl_2$ + + 0,01N KCl

1 — при отсутствии поля; *2* — при наложении поля $E = 0,4$ V/см; *3* — при наложении поля $E = 0,7$ V/см

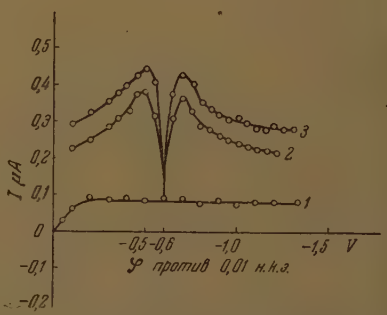


Рис. 3. Поляризационные кривые в $0,28 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + 0,002 N $KClO_4$ (кривые исправлены на ток заряжения)

1 — при отсутствии поля; *2* — при наложении поля $E = 0,26$ V/см; *3* — при наложении поля $E = 0,47$ V/см

нужно, однако, оговориться, что потенциал минимального тока не совп дал точно с потенциалом электрокапиллярного нуля, т. е. — 0,62 V проти 0,01 N каломельного электрода, а лежал несколько положительнее, ос бенно при больших концентрациях ионов ртути (около — 0,55 V). Вн таких максимумов представлен на рис. 2.

Высота этих максимумов возрастала с увеличением напряжения внеш-
его поля. Максимумы, изображенные на рис. 2, получены при сравнитель-
о высокой концентрации ртути в растворе 0,01 N KCl, равной $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ N
gCl_2. Как видно из полярограмм, при такой концентрации ртути ма-
симум, получающийся при отсутствии поля, нарушает симметричную
орму максимумов, вызванных полем. Иначе говоря, разностями потен-
иалов, вызываемых неравномерностью поляризации при протекании
еакции электровосстановления ионов ртути, уже нельзя пренебречь по
равнению с падением потенциала, вызываемым внешним током.

Для создания одинаковых условий возникновения обоих максимумов
лева и справа от электрокапиллярного нуля приходилось пользоваться
аствором с более низкой концентрацией ртути. Так, при малых концент-
ациях ртути в растворе, равных $0{,}28 - 0{,}57 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ и $\varkappa = 1{,}58 -$
$-2 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ ($0{,}001 - 0{,}002$ N $KClO_4$), при отсутствии поля на кривой
аблюдался только диффузионный ток, а при наложении электрических по-
ей с $E = 0{,}26 - 0{,}48$ V/см (рис. 3) на кривой возникали два симметрич-
ых максимума по обе стороны от потенциала электрокапиллярного нуля.
При потенциале нулевого заряда ток спадал до величины диффузионного.
Величина тока максимумов превосходила обычный диффузионный ток,
олученный при отсутствии поля, в несколько раз при $E = 0{,}3 - 0{,}5$ V/см.
Максимальные значения тока при электропроводности $\varkappa = 1{,}58 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$см$^{-1}$
аствора получались при потенциалах на 0,1 V положительнее и отри-
ательнее потенциала электрокапиллярного нуля. Были проведены опыты
различными концентрациями постороннего электролита от 0,002 N
$KClO_4$ ($\varkappa = 0{,}378 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$) до 0,015 N $KClO_4$ ($\varkappa = 2 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$)
ри одной и той же концентрации ртути ($1 \cdot 10^{-4} N$ $Hg_2(ClO_4)_2$). С большей
онцентрацией постороннего электролита нельзя было получить точных
езультатов из-за большой силы тока, поддерживающего электрическое
оле, необходимой для обеспечения нужного падения потенциала вдоль
капли.

Для каждого выбранного значения электропроводности раствора снима-
ись также кривые «сила тока — потенциал» для различных концентраций
ртути в растворе, начиная от $0{,}14 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ до $6 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$.
Кривые снимались при отсутствии поля и при наложении электрического
поля $E = 0{,}25$, $0{,}35$, $0{,}5$ V/см. При увеличении концентрации ртути в рас-
воре от 0,02 N $KClO_4$ до $1{,}82 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ при отсутствии поля, при
потенциалах положительной ветви электрокапиллярной кривой появляли-
я обычный максимум (рис. 4); одновременно максимумы, вызванные по-

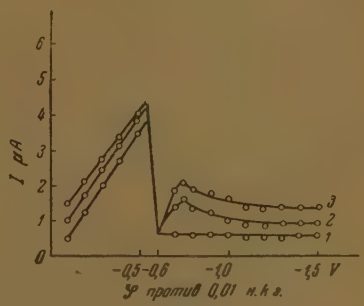


Рис. 4. Поляризационные кривые в $1{,}82 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2 + 0{,}002$ N $KClO_4$

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля $E = 0{,}24$ V/см; 3 — при наложении поля $E = 0{,}35$ V/см

нем, теряли свою симметричность: положительный максимум приобретал
заостренную форму и величина его превосходила величину отрицатель-
ного максимума. Потенциал положительного максимума тока сдвигался
ближе к потенциалу нулевого заряда до потенциала на 0,05 V положитель-

нее электрокапиллярного нуля. Потенциал отрицательного максимума сдвигался в более отрицательную сторону до потенциала на 0,15 V отрицательнее электрокапиллярного нуля. Полного объяснения этого явления дать нам не удалось; было только замечено, что удаление сифона каломельного электрода от капли увеличивает сдвиг отрицательного максимума в более отрицательную сторону.

Нужно иметь в виду, что в тех условиях, когда максимумы, вызываемые током электровосстановления, сравнимы с максимумами, вызываемыми внешним полем, даже при относительно больших значениях последнего, измеренные значения потенциала капли могут уже существенно отличаться от истинных. Выше указывалось, что падение потенциала по диаметру капли, вызванное внешним полем, доходило до 0,1 V; при этом сифон каломельного электрода был расположен так, чтобы измерять некоторое среднее значение потенциала. Если ток, текущий на каплю, вызывает движение такой же интенсивности, как внешнее поле, то можно предположить, что он создавал и падения потенциала того же порядка. К сожалению, из-за сложности распределения этого тока по поверхности капли, в котором главную роль, как показал Антвейлер [5], играет экранировка части поверхности концом капилляра, вычислить величину неравномерности поляризации не представляется возможным; нельзя также указать при каком положении конца капилляра может быть достигнуто усреднение по отношению к этой составляющей электрического поля. Однозначное истолкование результатов, полученных при относительно больших концентрациях восстанавливающегося вещества и малых величинах электропроводности, сделается возможным только после детального изучения распределения потенциала по поверхности капли.

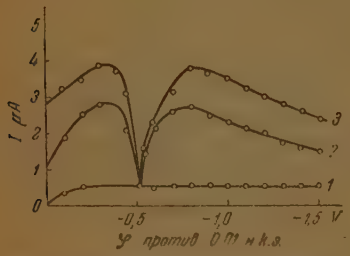


Рис. 5. Поляризационные кривые в $0{,}78 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + 0,01 N $KClO_4$

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля с напряжением E = =0,21 V/см; 3 — при наложении поля с напряжением E = 0,42 V/см

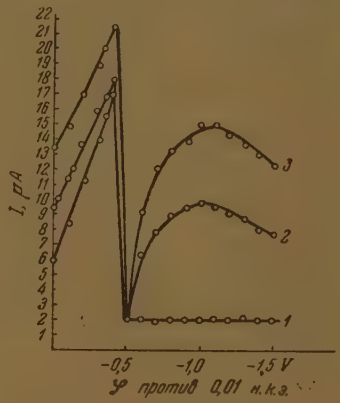


Рис. 6. Поляризационные кривые в $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + 0,01 N $KClO_4$

1 — при отсутствии поля; 2 — при наложении поля с напряжением E = = 0,42 V/см; 3 — при наложении поля с напряжением E = 0,7 V/см

При электропроводности раствора $\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$ максимумы на кривых I — φ, полученные под действием поля E = 0,21—0,42 V/см, имели более пологую форму, и их вершины располагались от потенциала нулевого заряда на 0,15—0,2 V в положительную сторону и на 0,25—0,3 V в отрицательную сторону (рис. 5). Увеличение концентрации ртути нарушает и в этом случае симметрию обоих максимумов. Так, например (рис. 6), при составе раствора $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + 0,01 N $KClO_4$ положительный максимум приобретает острую форму и по высоте значительно превосходт отрицательный максимум.

Положительный максимум сдвигается в более отрицательную сторону располагается на 0,1 V положительнее потенциала электрокапиллярного ля, а отрицательный максимум располагается на 0,46 V отрицательнее ектрокапиллярного нуля.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты по действию внешнего электрического поля на поризованный ртутный капельный электрод показали, что электрическое ле вызывает движение поверхности капли. При таких концентрациях ути, при которых при отсутствии поля наблюдался только диффузионй ток, под влиянием внешнего электрического поля возникают симметчные максимумы при потенциалах, соответствующих положительной отрицательной ветвям электрокапиллярной кривой. Этот случай соотетствует предпосылкам, при которых теория применима в наиболее проой форме, и мы остановимся на нем подробнее.

Фрумкин и Левич показали [1], что скорость движения поверхности ри действии поля определяется соотношением:

$$v = \frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon\Delta\Phi}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}, \qquad (1)$$

це $\Delta\Phi$ — падение потенциала вдоль капли, μ — вязкость раствора, — вязкость ртути, ε — заряд поверхности.

Величину $Z = \dfrac{\varepsilon}{2\mu + 3\mu' + \frac{\varepsilon^2}{\varkappa}}$, т. е. скорость при $\Delta\Phi = 1$, они называют одвижностью поверхности; подвижность достигает максимального значеия при некотором значении заряда ε_{max}:

$$\varepsilon_{max} = \sqrt{\varkappa(2\mu + 3\mu')}. \qquad (2)$$

Максимальное значение подвижности, как следует из (1) и (2), равно

$$Z_{max} = \frac{\varkappa^{1/2}}{2(2\mu + 3\mu')^{1/2}}. \qquad (3)$$

Как показал Левич [6], сила тока, текущего на каплю, пропорциональ-а корню квадратному из скорости движения поверхности. На рис. 7 представлена кривая зависимости силы тока максимума от потенциала в растворе 0,01 N KCl, вычисленная по теории Фрумкина и Левича [1].

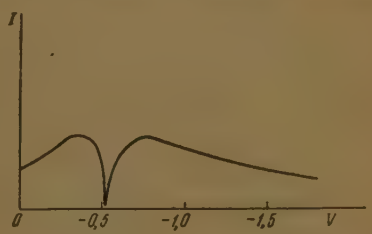


Рис. 7. Теоретическая зависимость величины силы тока максимума от потенциала в растворе 0,01 N KCl

Вид этой кривой очень похож на кривые максимумов, полученные на опыте (ср. рис. 7 с рис. 5) в растворе $0{,}79\cdot10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ + 0,01 N $KClO_4$ при действии внешнего электрического поля на поляризованный капельный электрод. Кривые рис. 3, полученные в более разбавленном растворе добавочного электролита (0,002 N $KClO_4$), имели более острую форму.

По уравнению (2) нами были вычислены значения зарядов ε_{max} для ра-
личных электропроводностей раствора и соответствующие им значени
потенциала. Величины зарядов для 0,01 N раствора перхлората кали
при различных потенциалах вычислялись по уравнению Липмана — Гель-
гольца $\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\varepsilon$, где σ — поверхностное натяжение.

Значения поверхностного натяжения σ были взяты из электрокапи-
лярных кривых, снятых нами для 0,01 N раствора перхлората кали
Значения зарядов для 0,002 N раствора перхлората калия вычислялис
по току заряжения.

Рассчитанные величины ε_{max} и соответствующих им потенциалов к
пельного электрода приведены в табл. 1. Для сравнения с вычисленным
значениями потенциалов, соответствующих максимальным подвижностям
приведены потенциалы, соответствующие максимальным значениям тока
полученные из полярографических кривых (см. кривые *2* и *3* рис. 3 и 5.

Таблица 1

Концентрация перхлората калия	Электропроводность раствора в $ом^{-1}см^{-1}$	Вычисленный заряд поверхности, соответствующий максимальной подвижности ε_{max} в $кул/см^2$	Потенциал электрокапиллярного нуля, полученный из электрокапиллярных кривых в вольтах против 0,01 N к. э.	Потенциал спада тока, полученный из полярографических кривых в вольтах против 0,01 N к. э.	Вычисленные потенциалы, соответствующие максимальным подвижностям в вольтах против 0,01 N к. э.	Наблюдаемые потенциалы, соответствующие максимальным силам тока в вольтах против 0,01 N к. э.
0,01	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$2,8_4 \cdot 10^{-6}$	—0,62	—0,55	—0,47 —0,82	—0,4—0,4 —0,80—0,8
0,002	$2,84 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	—0,62	—0,6	—0,52 —0,72	—0,5 —0,7

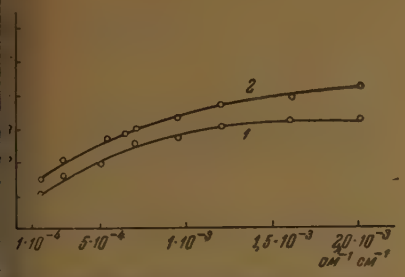
Как уже указывалось выше, потенциал электрокапиллярного нуля
случае раствора 0,01 N $KClO_4$ не точно совпадает с потенциалом спад
тока на полярографических кривых. То же наблюдается с потенциалами
соответствующими максимальным значениям тока, они несколько сдви
нуты. В остальном, как показывает таблица, имеется удовлетворительно
совпадение опытных и вычисленных результатов.

В разбавленных растворах посторонних электролитов движения, воз
никающие под действием электрического поля, имеют место в области
потенциалов, близких к максимуму электрокапиллярной кривой. Так
например, в растворе 0,002 N $KClO_4$ максимальная подвижность соответ
ствует потенциалам на 0,1 V положительнее и отрицательнее электрокапил
лярного нуля. При увеличении концентрации постороннего электролита
(0,01 N $KClO_4$) движение наблюдается в более широкой области потен
циалов (табл. 1).

Различие между положениями этой точки на положительной и отри
цательной ветви связано с тем, что одинаковым значениям ε из-за большей
емкости двойного слоя на положительной ветви соответствует меньше
расстояние от нуля заряда, чем на отрицательной.

Максимальная подвижность поверхности ртутной капли, согласно урав
нению (3), падает с уменьшением электропроводности раствора. Эт
подтверждается опытными данными. На рис. 8 приведены кривые *1*, *2*
характеризующие зависимость силы тока отрицательных максимумов о
электропроводности раствора (концентрации постороннего электролита
при постоянной концентрации ртутной соли $1 \cdot 10^{-4}$ N $Hg(ClO_4)_2$. Согласно
вышесказанному, максимальная сила тока должна быть пропорциональ

$\varkappa^{1/4}$. В логарифмической шкале зависимость силы тока от электропро-
дности выражается прямыми линиями с тангенсом угла наклона 0,3—
, в то время как теоретический наклон 0,25. На рис. 8 приведены зна-
ия для максимальной силы тока отрицательного максимума, так как
ла тока положительного максимума при данной концентрации ртути



с. 8. Зависимость величины отрица-
льного максимума, вызванного полем,
электропроводности раствора при
нцентрации ртути $1 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$
при напряжении поля $E = 0,28$ V/см; 2 —
при напряжении поля $E = 0,35$ V/см

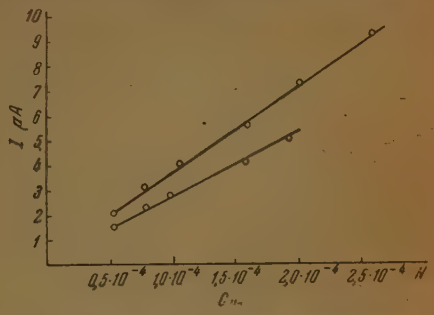


Рис. 9. Зависимость тока максимума, вызванного полем, от концентрации ртути $Hg_2(ClO_4)_2$ при электропроводности раствора $\varkappa = 1,21 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ (0,01N $KClO_4$).

верхняя кривая — при наложении поля $E = 0,21$ V/см; нижняя — при наложении поля $E = 0,42$ v/см

сильно разблавленных растворах ($\varkappa = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$) увеличена
ком максимума 1-го рода, возникающего в таких растворах и без поля.

Зависимость величины тока максимума от концентрации ртути пред-
авлена графически для растворов с электропроводностью, равной $\varkappa =$
$= 1,21 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ (рис. 9). В исследованном интервале концентраций
ути от $0,10 \cdot 10^{-4}$ до $2,7 \cdot 10^{-4}$ N $Hg_2(ClO_4)_2$ при наложении полей $E =$
$= 0,21$ и 0,42 V/см наблюдается линейная зависимость. С увеличением
пряжения поля при прочих равных условиях величина максимального
ка увеличивается примерно пропорционально корню квадратному из
пряжения, что находится в согласии с теорией.

Что касается положительных максимумов, вызванных полем, то в этом
учае линейная зависимость от концентрации ртутных ионов сохраняет-
я до появления на кривой $I - \varphi$ при отсутствии поля максимума 1-го
ода. Если концентрация ртути такова, что имеет место максимум 1-го
ода на кривой $I - \varphi$ (при отсутствии поля), то зависимость между силой
ка положительного максимума, вызванного полем, и концентрацией ртут-
ых ионов становится нелинейной.

Величина силы тока положительного максимума не является аддитив-
ой величиной движения поверхности, вызванного полем, и неравномер-
остью поляризации. Так, например, при концентрации ртути $5,0 \cdot 10^{-4}$ N
$Hg_2(ClO_4)_2$ положительный максимум и без поля уже имеет высокое зна-
ение, и наложение внешнего электрического поля лишь немного увели-
ивает максимальную величину тока (рис. 6).

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. А. Н. Фрум-
ину за предложенную тему и ценные указания при ее проведении.

Выводы

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Внешнее электрическое поле, наложенное на поляризованный ртут-
ый электрод, погруженный в раствор ртутных ионов, вызывает танген-
иальное движение поверхности ртути при потенциалах, соответствую-

щих положительной и отрицательной ветвям электрокапиллярной кр
вой, что влечет за собой появление двух максимумов — положительн
и отрицательного — на кривой «сила тока — потенциал».

2. При таких концентрациях ртути, когда при отсутствии внешн
электрического поля на кривой наблюдается только диффузионный т
при наложении поля получаются максимумы, равные по величине, н
потенциалах, соответствующих, согласно теории, максимальным подви
ностям поверхности.

3. Сила тока максимума, вызванного полем, падает с уменьшени
электропроводности раствора.

4. Сила тока отрицательного максимума, вызванного полем, линей
зависит от концентрации восстанавливающегося вещества.

5. Положительный максимум, вызванный полем, при больших конце
рациях ртути (когда при отсутствии поля уже наблюдается максимум 1
рода) зависит от концентрации нелинейно.

6. При большой концентрации ртутных ионов симметричная фор
обоих максимумов нарушается и они сдвигаются в сторону более отр
цательных потенциалов.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
24. II. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **21**, 1335, 1947.
2. З. А. Иофа, В. В. Лосев и И. И. Третьяков, Журн. физ. хим., 358, 1945.
3. Т. А. Крюкова, Журн. физ. хим., **20**, 1179, 1946.
4. Т. А. Крюкова, Зав. лаб., **14**, 767, 1948.
5. H. Antweiler, Zeitschr. Electrochem., **43**, 596, 1937; **44**, 719, 831, 888, 19
6. В. Г. Левич, Журн. физ. хим., **22**, 721, 1948.

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУПЕРОКСИДА КАЛИЯ KO_2

Л. И. Казарновская и И. А. Казарновский

В ходе ведущихся в нашей лаборатории исследований термодинамичеих свойств высших окислов щелочных металлов возникла необходимость определении теплоты образования супероксида калия, KO_2, который нее формулировался как тетраокись калия K_2O_4 [1].

В литературе известна лишь одна работа по измерению этой величины], по данным которой в справочниках [3] приведено значение 135 ккал я формулы K_2O_4, что дает 67,5 ккал на моль KO_2. Так как в цитированй работе Форкрана [2] нет указаний на состав исследуемого препарата, вновь определили стандартную теплоту образования KO_2 путем изменения теплоты растворения этого вещества в разбавленной серной кислоте.

Теплота растворения измерялась при помощи адиабатической калометрической установки [4]. Латунный посеребренный калориметр ъемом около 500 см³ был снабжен мешалкой, термометром и нагревалем. Калориметр помещался в герметически закрытую оболочку (латуню), которая, в свою очередь, находилась в заполненной водой адиабаческой оболочке. Температура последней поддерживалась равной темратуре калориметра с точностью до нескольких тысячных градуса тем подачи при помощи кранов небольших количеств холодной или горяй воды. Температуры калориметра и адиабатической оболочки измерялись термометрами Бекмана, которые были сравнены между собой. Отсчеы производились каждые полминуты; ошибка отсчета составляла $\pm 0{,}001°$. ри расчете подъема температуры вводилась поправка на радиацию и наевание вследствие трения мешалки; константа радиации калориметра едварительно определялась отдельными опытами; она составляла 0032°. В качестве калориметрической жидкости применялась 2—3%-ная рная кислота. Навески препарата составляли от 0,5 до 3,8 г; вес приволся к пустоте. Тепловое значение калориметрической системы измерялось каждом опыте путем определения повышения температуры, вызываемого одачей в калориметр известного количества электрической энергии. ила тока, пропускаемого через нагреватель, и напряжение измерялись ри помощи высокоомного потенциометра и зеркального гальванометра. ремя прохождения тока измерялось секундомером. При определении плового значения брался тот же температурный промежуток, что и при змерении теплоты растворения. Это давало возможность исключить алибровку термометра Бекмана, при помощи которого велось измерение мпературы, и непосредственно сравнивать выделяющееся при реакции оличество тепла с электрической энергией. Измерения теплоты растворея проводились в интервале температур 21—23° С.

Так как супероксид калия бурно растворяется в разбавленной сернойислоте с выделением кислорода, то во избежание выбрасывания препата надо было замедлить процесс растворения. Это достигалось в некотоых опытах применением препарата в виде спрессованных на гидравличеом прессе таблеток, которые загружались в стеклянную трубку с рипаянным к ней тонкостенным шариком; сверху трубка закрывалась зиновой пробкой и вставлялась в калориметр. Главный период начинался збиванием шарика ампулы ударом молотка по пробке. В других опытах

препарат в виде порошка загружался в U-образную стеклянную трубочку объемом в 1—2 см³, утяжеленную свинцовым грузом. Трубочка с навеской выдерживалась в эксикаторе, по достижении постоянной температуры ее опускали в калориметр; в расчет вводилась поправка на внесенное при этом количество тепла.

Опыты проводились с тремя препаратами различного состава; один из этих препаратов был импортный, другие два — с более высоким содержанием супероксида калия были получены нами путем окисления металлического калия кислородом при нагревании [5]. Взятие навесок для анализов и термохимических определений проводилось в специальной «сухой» камере. Анализы препаратов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ препарата	% KO_2	% K_2O_2	% $KOH \cdot H_2O$	% K_2CO_3
1, импортный * . .	90,89	2,43	5,89	0,72
2	92,31	4,41	1,84	0,60
3	94,09	2,82	1,55	1,01

* Анализ этого препарата проведен З. А. Багдасарьян.

Супероксид калия взаимодействует с разбавленной серной кислотой по уравнению

$$2KO_{2\,(тв)} + H_2SO_{4\,(aq)} = K_2SO_{4\,(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + O_{2\,(газ)}.$$

При расчете теплового эффекта вносился ряд поправок. Из измеренного теплового эффекта вычитались теплоты растворения примесей (K_2O_2, $KOH \cdot H_2O$, K_2CO_3). Эти величины были рассчитаны по термохимическим таблицам [3] и составляли для K_2O_2, $KOH \cdot H_2O$ и K_2CO_3, соответственно 50, 50; 17,75; 14,92 ккал/моль. Непосредственно после термохимического опыта навеску раствора титровали децинормальным раствором перманг

Таблица 2

№ препарата	Навеска препарата в граммах	Подъем температуры (испр.)	Измеренный тепловой эффект в калориях	Теплота растворения KO_2 в ккал/моль q_1	Теплота образования KO_2 в ккал/моль
1	2,0112	0,897	477,9	15,94	67,76
1	3,3476	1,468	777,6	15,76	67,94
1	2,7197	1,173	626,8	15,86	67,84
1	3,7785	1,642	869,3	15,86	67,84
1	2,6893	1,174	628,0	15,78	68,03
1	3,6259	1,589	853,3	16,09	67,71
1	2,6100	1,153	615,0	15,75	68,05
1	3,5414	1,537	825,8	16,02	67,77
1	3,7587	1,650	887,9	16,13	67,68
3	0,5606	0,235	131,4	15,85	67,88
2	1,0236	0,430	235,7	15,47	68,26
3	1,5557	0,666	354,6	15,67	68,06
3	0,9440	0,401	219,1	15,91	67,82
				Среднее	67,90

ата калия; на основании результатов титрования вносилась поправка небольшое количество разложившейся перекиси водорода. Вносилась же поправка на теплоту растворения кислорода, выделяющегося при акции (3,19 ккал/моль [6]). Далее вносились поправки на испарение ды и на разбавление серной кислоты в процессе реакции.

Так как сульфат калия образуется в растворе серной кислоты, то была ределена теплота растворения сульфата калия в растворе серной кислоты); навески K_2SO_4 и концентрации кислоты брались в соответствии с усвиями опытов по растворению KO_2. Для теплоты растворения 1 моля $_2SO_4$ в 16 молях H_2SO_4 + 3150 молей H_2O получено значение = —9,42 ± 0,02 ккал.

Теплота образования KO_2 рассчитывалась из следующих уравнений:

$$2KO_{2\,(тв)} + nH_2SO_{4\,(aq)} = K_2SO_{4\,(aq)} + (n-1)\,H_2SO_{4\,(aq)} + H_2O_{2\,(aq)} + O_{2\,(газ)} + 2q_1$$

$$K_2SO_{4\,(тв)} + (n-1)\,H_2SO_{4\,(aq)} = K_2SO_{4\,(aq)} + (n-1)\,H_2SO_{4\,(aq)} + q_2$$

$$2KO_{2\,(тв)} + H_2SO_{4\,(aq)} = K_2SO_{4\,(тв)} + H_2O_{2\,(aq)} + O_{2\,(газ)} + (2q_1 - q_2)$$

Теплоты образования $H_2SO_{4(aq)}$ (при концентрации, соответствующей ловиям опытов), $K_2SO_{4(тв)}$ и $H_2O_{2(aq)}$ были взяты из таблиц [3]. Мы ренебрегли различием теплоты растворения H_2O_2 в воде и в разбавленом растворе H_2SO_4 и K_2SO_4.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Вероятная ошибка среднего значения теплоты образования KO_2, вычисленная по Россини [7], составляет 0,1 ккал.

При расчете сродства молекулы кислорода к электрону [8] для теплоты бразования KO_2 было ранее взято значение 67,5 ккал. Новое значение 7,9 ккал не вносит заметного изменения в найденную величину E_{O_2} = = 22 ± 10 ккал.

Выводы

Измерена теплота растворения KO_2 в разбавленной серной кислоте. Із результатов измерений вычислена стандартная теплота образования супероксида калия из элементов по реакции $K_{тв} + O_{2(газ)} = KO_{2(тв)}$; ри комнатной температуре она составляет 67,9 ± 0,1 ккал.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
1. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

. И. А. Казарновский, Журн. физ. химии, **14**, 320, 1940.
. Forcrand, C. R., **158**, 843, 1914.
. Bichowsky, Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances, 1936; Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949.
. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Госхимиздат, 1934.
. Н. А. Казарновский и С. И. Райхштейн, Журн. физ. химии, **21**, 248, 1947.
. Roth, Kaule, Zeitschr. anorg. Chem., **253**, 352, 1947.
. Rossini, Chem. Rev., **18**, 233, 1936.
. И. А. Казарновский, ДАН СССР, **59**, 67, 1948.

ДИФФУЗИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

II. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

И. Я. Слоним и К. В. Чмутов

Скорость диффузии растворенного вещества меняется с температурой вследствие изменения энергии молекул и вязкости среды. Согласно уравнению Эйнштейна [1]:

$$D = \frac{RT}{f}, \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, f — молярный коэффициент трения.

Для шарообразных частиц с радиусом r в растворителе с вязкостью η молярный коэффициент трения f_0 равен $6\pi\eta rN$ (N число Авогадро). Тогда

$$D = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{6\pi\eta r}. \tag{2}$$

Для частиц нешарообразной формы, например для вытянутых эллипсоидов, молярный коэффициент трения f больше, чем для шаров. Отношение f/f_0, называемое коэффициентом диссимметрии, в этом случае определяется отношением полуосей молекулы и может быть рассчитано по вязкости раствора или по скорости седиментации в ультрацентрифуге [2]. В уравнении (2) вместо 6π будет другой числовой множитель. Однако, какова бы ни была форма частиц, если только она не меняется с температурой, должно соблюдаться условие

$$\frac{D\eta}{T} = \text{const}. \tag{3}$$

С другой стороны, если опыт подтверждает соотношение (3) для какой-либо системы, можно считать, что форма молекул существенно не меняется с температурой. Такой результат, по крайней мере в первом приближении, был получен для ряда низкомолекулярных веществ [3] и белков [4]. Значительные отклонения от уравнения (3) указывают на изменение формы молекул, их ассоциацию, сольватацию и т. п. Таким образом измерение диффузии в широком интервале температур дает возможность обнаружить изменения в состоянии молекул растворенного вещества.

Особый интерес представляет исследование диффузионным методом поведения линейных макромолекул в растворе. Форма клубка, образуемого цепной макромолекулой, определяется потенциальными барьерами вращения звеньев в цепи [5] и поэтому должна сильно зависеть от температуры. В литературе нет данных по температурной зависимости коэффициента диффузии линейных полимеров. Возможно, что это объясняется значительными экспериментальными трудностями таких измерений. В предыдущей статье [6] описана оптическая установка, на которой можно измерять D высокополимеров в широком интервале температур. В этой статье излагаются результаты изучения диффузии для нескольких систем.

Объекты исследования

Объектами исследования служили несколько представителей класса винильных полимеров. Это — типичные линейные высокополимеры, карбо-

ные соединения с цепью углеродных атомов, в которой могут быть
естители. Выбор винильных полимеров в качестве объекта изучения
ясняется их технической важностью, а также следующими свойствами
х веществ:

а) высокая химическая стойкость, позволяющая проводить длитель-
е опыты при нагревании;

б) доступность винильных полимеров с различной степенью полиме-
зации и разными заместителями в цепи;

в) легкость получения этих соединений в чистом виде и фракциони-
вания их, сравнительно с природными продуктами, например, каучуком.

В качестве растворителя, в котором изучался процесс диффузии, вы-
ли гидрированный мономер каждого полимера, в дальнейшем для крат-
сти называемый просто «мономер». Система полимер — мономер представ-
ет особый интерес для исследования. Очевидно, что в этом случае нет
нований ожидать какого-либо химического взаимодействия между рас-
оренным веществом и растворителем, так как молекулы растворенного
щества имеют тот же состав и строение, что и молекулы растворителя,
ичаясь только большей длиной. Изучение вязкости в этой системе
. 8] показывает, что мономер является идеальным индиферентным рас-
орителем для полимера, признаком чего служат независимость вида кри-
й $\eta_{уд}/c = f(c)$ от температуры. Связь между осмотическим давлением и
нцентрацией также оказывается наиболее простой в системе мономер—
лимер: π/c точно линейно меняется с концентрацией [9]. А. А. Тагер и
А. Каргин [10] исследовали недавно одну из таких систем: полиизобу-
лен — изооктан. Они показали, что при растворении полимера в моно-
ре «отсутствует изменение теплосодержания и не может иметь место изме-
ние величины потенциального барьера цепи, а следовательно, и ее
рмы».

В твердом полимере каждая макромолекула окружена звеньями соседх цепей. В растворе полимера в мономере каждая макромолекула окру-
ена молекулами мономера, построенными так же, как отдельные звенья
пи. Поэтому поведение макромолекулы в растворе и в твердом полимере
лжно быть в некотором отношении аналогичным. В статистических тео-
иях растворов высокомолекулярных веществ (см., например, Джи [11]
А. А. Тагер [12]) в качестве модели рассматривается смесь молекул раство-
ителя и молекул растворенного вещества, причем каждая молекула рас-
оренного вещества построена из большого числа молекул растворителя,
язанных между собой. Следует отметить, что раствор полимера в моно-
ере близко подходит к такой модели.

Кроме диффузии в мономер, для некоторых веществ изучена диффу-
я в другие растворители, отличающиеся по составу, полярности и другим
ойствам. Большая «разрешающая способность» установки позволяет
брать систему для исследования, исходя из принципиальных сообра-
ений, в то время как в прежних работах выбор растворителя обуслов-
вался преимущественно методическим требованием большой разности
показателях преломления между раствором и растворителем.

Нами измерен коэффициент диффузии в следующих системах: поли-
ирол (эмульсионный) — этилбензол; полистирол (эмульсионный) — этил-
детат; полистирол (блочный) — этилбензол; поливинилацетат — этил-
детат; поливинилацетат — бензол; поливиниловый спирт — вода; поли-
вобутилен — изооктан.

В качестве исходных продуктов взяты технические полимеры. Они очищались
примесей переосаждением, а эмульсионный полистирол и полиизобутилен были,
роме того, подвергнуты фракционированию. В последнем случае для опытов бралась
на из средних фракций. Растворители перегонялись перед применением. Для при-
товления раствора полимера и для заливки в диффузионную ячейку брался раство-
итель из одной склянки. Поэтому следы каких-либо примесей, которые могли бы
исутствовать в растворителе, были равномерно распределены по обе стороны гра-
ицы в ячейке и не мешали измерению диффузии.

Методика измерения и расчета подробно описана в первой статье [6]. Все значения D, приведенные ниже, рассчитаны по площади и максимальной ординате D в принятых обозначениях. Значения D_m вследствие полидисперсности получаются несколько больше, «коэффициент полидисперсности» — отношение $D_m : D_A$ меняется в пределах от 1,1 для эмульсионного полистирола до 1,4 для поливинилового спирта. Подробное изучение полидисперсности продуктов не входило в нашу задачу. К тому же надо отметить, что расчет D_A более точен, чем расчет D_m. На величину D сильно влияет величина смещения делений, далеких от границы. Эти смещения составляют только несколько микрон, и ошибка при промере в 1—2 микрона заметно сказывается на точности. Поэтому значения D_A для разных снимков одного и того же опыта сходятся между собой лучше, чем значения D_m.

В качестве контрольного опыта мы измерили D сахара в воде при концентрации 0,2% и температурах 25 и 62° С и получили $D_{25} = 4{,}25 \cdot 10^{-6}$ и $D_{62} = 9{,}8 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Отношение коэффициентов диффузии $D_{62}/D_{25} = 2{,}20$, а расчет по закону Эйнштейна дает 2,25. Учитывая, что измерение диффузии сахара не могло быть проведено точно, так как опыт длится всего 20—30 мин. (а установка рассчитана на работу с полимерами, у которых D в 10—15 раз меньше) совпадение надо считать удовлетворительным.

Кроме D измерена вязкость всех растворов и рассчитана характеристическая вязкость $[\eta] = \lim\limits_{c \to 0} \eta_{уд./c}$.

Результаты измерений

Результаты измерений D для четырех систем приведены на рис. 1—4. Для остальных трех систем проделано только по 2—3 измерения и результаты сведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии полимеров

Система	Полистирол (эмульсионный) этилацетат		Полистирол (блочный) этилбензол			Полиизобутилен—изооктан	
С %	0,16		0,32			0,20	
T° С	31,8	61,0	25,4	61,3	76,0	26,9	47,1
$D \cdot 10^7$	2,38	0,57	3,53	1,72	0,90	1,14	2,23

Каждая цифра в таблице и каждая точка на кривой являются средним значением, полученным в результате промера нескольких снимков, снятых при одной температуре. Проверочные повторные опыты, проделанные в тех же условиях, дают близкие значения D, как видно из рис. 1.

Исследование первой же системы: полистирол (эмульсионный) — этилбензол обнаружило парадоксальный факт: коэффициент диффузии в известном интервале температур падает в несколько раз с ростом температуры. Это падение во много раз больше, чем возможные ошибки опыта. Кроме того, необходимо иметь в виду, что скорость диффузии, как термодинамически необратимого процесса, могла бы только возрасти под влиянием каких-либо случайных внешних помех, например несколько худшего термостатирования при высокой температуре, но никак не уменьшиться. Был поставлен ряд контрольных опытов. Раствор полимера выдерживался несколько суток в ячейке при повышенной температуре, а затем температура опускалась до 25° С и производилось измерение D и вязкости. При этом всегда получались такие же значения, как и до нагревания. Следовательно, изменения, происходящие в растворе, полностью обратимы.

При дальнейшем повышении температуры D начинает расти, так что на кривой $D = f(T)$ получается минимум (точнее, угловая точка). Такое же

омальное поведение обнаружено и для других систем. Для блочного олистирола, молекулярный вес которого раз в 10 меньше, чем для эмульсионного, D также падает с 3,53 до $0{,}90 \cdot 10^{-7}$ см²/сек при повышении температуры от 25 до 76° С. Для поливинилацетата в этилацетате (рис. 2) олучается такой же минимум, как и для полистирола. Если взять в качестве растворителя не мономер, а другую жидкость, то падение D с температурой сохраняется: например, для эмульсионного полистирола в этилацетате D уменьшается в 4 раза, для поливинилацетата в бензоле (рис. 3)

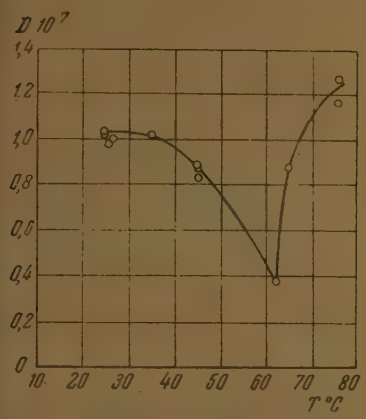


Рис. 1. Коэффициент диффузии полистирола $\frac{2}{3}$(эмульсионного) в этилбензол $c = 0{,}29\%$

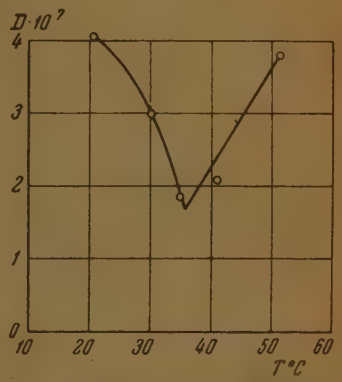


Рис 2. Коэффициент диффузии поливинилацетата в этилацетат $c = 0{,}28\%$

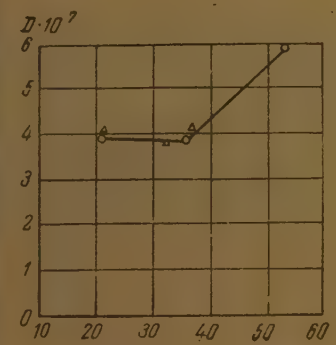


Рис. 3. Коэффициент диффузии поливинилацетата в бензол $c = 0{,}23\%$ (кружки) и $c = 0{,}42\%$ (треугольники)

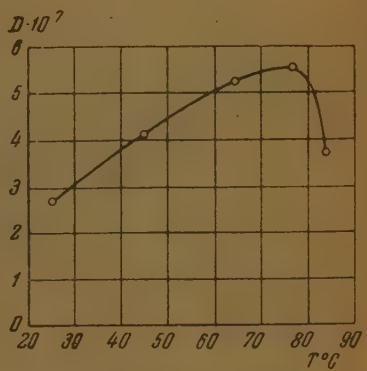


Рис. 4. Коэффициент диффузии поливинилового спирта в воду $c = 0{,}15\%$

олучается минимум, как в системе полимер — мономер, хотя и не так резко выраженный. В последнем случае измерения проведены при двух концентрациях: 0,2 и 0,42%. Видно, что для одной и той же температуры D а несколько процентов больше при большей концентрации. Для системы поливиниловый спирт — вода (в своем мономере, этиловом спирте, полимер нерастворим) D сначала растет, а при температуре около 80° С начинает снижаться (рис. 4). D полиизобутилена растет с температурой. Опыты с полистиролом в этилацетате при температуре, большей 60° С,

и с поливиниловым спиртом в воде при температуре выше 85° С не могли быть проделаны, так как вблизи температуры кипения растворителя точные измерения диффузии невозможны. Ориентировочные опыты показали, что для системы блочный полистирол — этилбензол имеется минимум при 80—85° С, а для системы поливиниловый спирт вода при 85—90° С.

Температурные пределы измерения D ограничены температурой кипения растворителя. Однако, сопоставляя данные, полученные для всех систем, можно показать, что в общем случае зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается кривой, изображенной на рис. 5. D растет с температурой, затем в некотором интервале температур падает

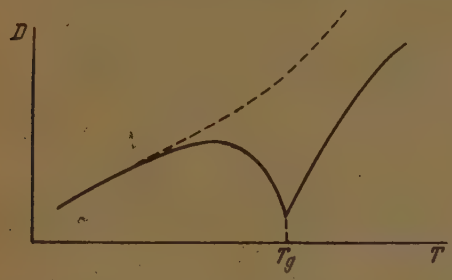


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии винильных полимеров от температуры. Пунктиром проведена зависимость по уравнению Эйнштейна

и опять начинает расти. Пунктиром, для сравнения, проведена кривая, соответствующая нормальной зависимости D от температуры, по закону Эйнштейна. Экспериментальные данные для эмульсионного полистирола и поливинилацетата соответствуют области минимума на обобщенной кривой; для блочного полистирола — нисходящей ветви; для поливинилового спирта — области максимума; для полиизобутилена — второй восходящей ветви.

Соответственно этому, для каждого полимера имеется определенный интервал температур, в котором он ведет себя аномально, D падает с температурой. При температурах, более низких и более высоких, зависимость коэффициента диффузии от температуры нормальная.

Необходимо сделать еще одно замечание. D линейных полимеров не является строго постоянной величиной, а несколько зависит от концентрации, возрастая с ростом последней. Это видно по скошенности кривой для градиента концентрации и показано прямыми измерениями для одной системы в нашей работе и в ряде других работ [13—16]. Значение коэффициента диффузии при бесконечном разбавлении D_0 может быть рассчитано по уравнению:

$$D_0 = \frac{D}{1 + \alpha c}, \qquad (4)$$

в котором α — коэффициент, не зависящий от молекулярного веса, и c — концентрация, при которой измерено значение D. Для полистирола [15] $\alpha = 0{,}5$, если c выражено в процентах. Измеренные нами значения D для полистирола относятся к средней концентрации $c = \frac{c_0}{2} = 0{,}145\%$, так как концентрация в ячейке падает от c_0 до 0, а расчет ведется по максимальной ординате, соответствующей концентрации $c_0/_2$. Подставляя значение α и c в (4), получаем, $D_0 = D/1{,}07$. Если экстраполировать на бесконечное разбавление, значения D будут на 7% меньше, чем полученные нами. Следовательно, кривые несколько сдвинутся к оси абсцисс. Но и при экстраполяции на бесконечное разбавление общий характер зависимости $D = f(T)$, даваемый кривой рис. 5, полностью сохранится.

Обсуждение результатов

асчет молекулярного веса по коэффициенту диффузии

Значение D в растворах часто используют для расчета молекулярного еса полимеров: молекулярный вес M можно рассчитать по закону Эйнштейна. Если удельный объем вещества равен V и коэффициент диссимметрии будет f/f_0, уравнение (2) приводит к следующей формуле для расчета олекулярного веса [17]:

$$M = \frac{k_1}{D^3 (f/f_0)^3 V}, \qquad (5)$$

де k_1 — константа, зависящая от температуры и вязкости растворителя

$$k_1 = \frac{(RT)^3}{162\pi^2 \eta^3 N^2}. \qquad (6)$$

ходящее в формулу (5) значение f/f_0 определяется, как было сказано выше, вязкости или скорости седиментации в ультрацентрифуге [2]. Уравнеие (5) применялось для расчета M белков [17] и давало значения, хорошо овпадающие с теми, которые дают другие методы. Попытки применить от способ для расчета M линейных полимеров приводят к сильно завыенным значениям. Так, для одного из образцов нитроцеллюлозы [13] осмотического давления (по весьма точным измерениям при помощи осотических весов) получается $M = 222\,000$, а расчет по формуле (5) при кстраполяции D по нескольким измерениям на $c \to 0$ дает $M = 1\,600\,000$. Г. Пасынский [18] указывает, что для натурального каучука и метилмекрилата также получаются значения M в 2—5 раз более высокие, чем вязкости.

Мы рассчитали молекулярные веса исследованных полимеров по формуле) и по характеристической вязкости. Для расчета M по $[\eta]$ служит уравнение

$$[\eta] = kM^a. \qquad (7)$$

онстанты k и a получаются из измерений осмотического давления и вязости различных фракций. Мы пользовались значениями констант, взяими из работ, в которых изучались образцы полимеров, сходные с нами [19—21]. В этом случае уравнение (7) является просто интерполяционной формулой, и его применимость не обусловлена какими-либо теоетическими построениями. Отношение полуосей молекулы b/a, рассматриваемой как вытянутый эллипсоид вращения, и коэффициент диссимметрии f/f_0 вычислялись по вязкости раствора [2]. Значения брались для тех онцентраций 0,15—0,30%, при которых проведены измерения.

Расчет M проделан для температуры 25° С. Для поливинилового спирта, а отсутствием в литературе констант k и a, M вычислен по уравнению Штаудингера [22].

Таблица 2

Молекулярные веса полимеров

Полимер и растворитель	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3}$ по формуле (7)	$\frac{b}{a}$	$\frac{f}{f_0}$	$M \cdot 10^{-3}$ по формуле (5)
мульсионный полистирол—этилбензол	2,05	1,100	57	3,1	3,500
лочный полистирол—этилбензол	0,530	126	25	2,18	240
оливинилацетат—этилацетат	0,664	61,5	31	2,36	630
оливиниловый спирт—вода	1,53	27	52	3,0	71
олиизобутилен—изооктан	2,47	980	57	3,1	8,700

Сравнение 3-го и 6-го столбцов табл. 2 показывает, что и для винильны полимеров уравнение (5) не дает верных значений M.

А. Г. Пасынский [18] считает, что расхождение основано на агрегаци высокомолекулярных полимеров в растворах при концентрациях порядк десятых долей процента и правильные значения молекулярного веса могу быть получены экстраполяцией на бесконечное разбавление.

В некоторых случаях в «плохих» растворителях, например для на турального каучука в CCl_4, повидимому, действительно имеется заметна агрегация даже при больших разбавлениях, на что указывает Б. А. До гадкин [23]. Однако для растворов исследованных нами полимеров, в хо рошем растворителе — собственном мономере, трудно допустить значи тельную агрегацию при малых концентрациях. Против этого говорит ря экспериментальных фактов. Так, В. В. Коршак [24] получал поливини ловый спирт омылением поливинилацетата, а затем ацетилировал спир и снова получал ацетат. При этом степень полимеризации для бензольного раствора исходного и конечного поливинилацетата и для водного раствора поливинилового спирта была одинакова. Если бы в растворе были не отдельные молекулы, а агрегаты, то они безусловно отличались бы по величине для полимеров с разными заместителями в цепи и в разных рас творителях. Большой опыт определения молекулярного веса полимеров по осмотическому давлению также неоспоримо свидетельствует о том, что если измерения проводятся при концентрациях 0,1—1% и экстрапо лируются на $c \to 0$, то они дают значение истинного молекулярного веса а не частичного веса агрегатов. Значения коэффициента диффузии также легко могут быть экстраполированы на бесконечное разбавление. Для этого можно либо проделать измерения при разной концентрации, либо же рассчитать D_0 по скошенности кривой для градиента концентрации в ячейке. Зависимость D линейных полимеров от концентрации, как было уже упомянуто, исследована в ряде работ [13—16]. Применение обоих указанных способов приводит к выводу, что D линейных полимеров несколько растет с концентрацией, как видно из уравнения (4). Рост D объясняется влиянием термодинамического и гидродинамического факторов [16] и обычно незначителен, как показывает приведенный выше расчет D_0 для полистирола. Поэтому экстраполяция D на $c \to 0$ приводит к значению, несколько большему, чем измеренное при концентрации 0,1—0,3%. Подстановка D_0 вместо D в формулу (5) даст величину M еще большую, и расхождение между столбцами 3 и 6 табл. 2 станет еще большим.

Таким образом следует признать, что расчет молекулярного веса, основанный на модели жесткого эллипсоида, не применим к линейным полимерам.

В свете обнаруженной нами аномальной зависимости D от температуры этот вывод делается совершенно очевидным. В самом деле, ведь температура, при которой измеряется D (обычно 20 или 25° С), выбирается произвольно. При другой же температуре получится совершенно другое значение M, которое может отличаться в 10—20 раз от предыдущего.

Зависимость D от температуры и застеклование полимеров

Коэффициент диффузии падает в несколько раз при нагревании в определенном интервале температур. Вязкость растворителя при этих температурах изменяется, монотонно падая, что должно было бы вызвать рост D. Падение коэффициента диффузии говорит об изменении в состоянии молекул растворенного вещества. Это изменение, в общем случае, может происходить вследствие химических реакций полимеризации или обрыва цепей полимера, изменения агрегации, сольватации или же вследствие изменения формы молекул. Описанные выше контрольные опыты доказывают обратимость происходящих изменений, что исключает возможность поли-

изации во время опыта. Совершенно невероятно, чтобы агрегация, при отсутствии химического взаимодействия, росла с ростом температуры. Кроме того, рост агрегации или сольватации вызвал бы сильное увеличение удельной вязкости раствора, что в действительности не наблюдается. Единственное возможное объяснение, повидимому, состоит в том, что при некоторой температуре меняется форма цепных молекул в растворе. При сравнении температурной зависимости D с температурной зависимостью других свойств полимера можно заметить следующую закономерность: температура минимума D примерно соответствует температуре застеклования T_g данного полимера, что видно из приведенной ниже табл. 3.

Таблица 3

Полимер	Температура минимума D	T_g по литературным данным
Полистирол	62—85°	53—108° [25]
Поливинилацетат	37°	28° [25]
Поливиниловый спирт	85—90°	85° [25]
Полиизобутилен	Не обнаружен	—74° [26]

Надо иметь в виду, что определение температуры застеклования разными методами и для разных образцов одного и того же полимера приводит к различным значениям T_g, так что приведенные в табл. 3 данные являются лишь ориентировочными.

Явление застеклования, как известно, состоит в том, что при какой-то температуре, точнее в некотором интервале температур, высокомолекулярное вещество переходит из эластичного в стеклообразное состояние. При этом меняется ряд свойств вещества: коэффициент теплового расширения, упругость, диэлектрические и другие свойства. Застеклование играет большую роль в технике, так как оно определяет температурные пределы применения полимера. До сих пор изменение свойств при температуре застеклования обнаруживали лишь для твердого полимера, в блоке. Наши наблюдения перебрасывают мост между свойствами полимера в блоке и поведением его молекул в растворе.

По современным взглядам застеклование объясняется изменением степени вращения в молекуле. П. П. Кобеко [27] говорит о потере моделями вращательного движения, как о причине застеклования. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский [28] на основании предложенных ими моделей сказали недавно, что теоретически возможны два механизма застеклования. Один из них связан с увеличением взаимодействия между молекулами, а второй — с увеличением жесткости каждой отдельной молекулы полимера. Повидимому, в случае винильных полимеров имеет место второй механизм застеклования.

В ряде работ иностранных авторов [26] переход высокополимеров в стеклообразное состояние называют «фазовым переходом второго рода». А. Каргин [29] совершенно справедливо отмечает неправильность такой терминологии. Переход блока полимера, как целого, в стеклообразное состояние не является фазовым переходом. Однако он может быть назван фазовым переходом в каждой отдельной макромолекуле. Застеклование полимера вызывается «застеклованием» отдельных цепных молекул. Таково же поведение макромолекул в растворе. В области высоких температур молекулы имеют одно строение, в области низких температур — другое, для которого характерна меньшая изгибаемость и, следовательно, другая форма молекулярного клубка. В промежуточной области, в интервале застеклования, происходит процесс застеклования молекул и D аномально зависит от температуры. «Застеклование» отдельной макромоле-

кулы можно представить себе, как фазовый переход, связанный с образованием дальнего порядка в цепи. Явления, сопровождающие застеклование полимеров, как, например, скачок теплоемкости, изменение скорости ультразвука [30], изменение инфракрасного спектра [31], также могут быть объяснены с этой точки зрения.

Выводы

1. Предложена система полимер — мономер для проведения диффузионных опытов.

2. Исследована диффузия в семи системах винильный полимер — растворитель при разных температурах.

3. Обнаружена аномальная зависимость коэффициента диффузии от температуры. В определенном интервале температур, лежащем вблизи температуры застеклования, коэффициент диффузии винильных полимеров падает с температурой.

4. Показана неприменимость модели жесткого эллипсоида для расчета молекулярных весов винильных полимеров по коэффициенту диффузии и вязкости.

5. Предложено объяснение наблюдаемой аномальной зависимости коэффициента диффузии от температуры, заключающееся в фазовом переходе в макромолекуле при температуре застеклования.

Поступила
12.IV.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Einstein, Zeitschr. Elektroch., **14**, 235, 1908.
2. А. Г. Пасынский, Успехи химии, **10**, 521, 1941.
3. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, Москва, ГОНТИ, 1939, стр. 38.
4. A. Tiselius, D. Gross, Koll.-Zeit., **66**, 12, 1934.
5. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **9**, 1094, 1939.
6. К. В. Чмутов, И. Я. Слоним, Журн. физ. хим., **24**, 1383, 1950.
7. E. Frith, Trans. Farad. Soc., **41**, 17, 1945.
8. А. А. Тагер, Успехи химии, **18**, 557, 1949.
9. C. Masson, H. Mellville, Journ. polymer sci., **4**, 323, 1949.
10. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоид. журн., **10**, 455, 1948.
11. Д. Джи, Сборник «Химия больших молекул», № 1, стр. 151. Москва, 1948.
12. А. А. Тагер, Сборник «Высокомолекулярные соединения», № 3, Москва, 1945, стр. 1.
13. J. Jullander, Arkiv kemi, mineral. geol., 27A, № 8, 1945.
14. L. Kuechler, Zeitschr. Elektroch., **53**, 219, 1949.
15. J. Hengstenberg, G. Schulz, Makromol. Chem., **2**, 5, 1948.
16. C. Beckmann, J. Rosenberg, Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 329, 1945.
17. A. Polson, Koll.-Zeit., **88**, 51, 1939.
18. А. Г. Пасынский, Т. В. Гатовская, Журн. физ. химии, **20**, 720, 1946; А. Г. Пасынский, Доклады к 6-й конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, Москва, 1949, стр. 263.
19. A. Goldberg a. oth., Journ. polymer sci., **2**, 503, 1947.
20. R. Wagner, Journ. polymer sci., **2**, 21, 1947.
21. P. Flory, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 372, 1943.
22. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Ленинград, 1935.
23. Б. А. Догадкин, И. Г. Соболева, М. И. Архангельская, Доклады к 6-й конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, Москва, 1949, стр. 253.
24. В. В. Коршак, В. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 106, 1946.
25. E. Jenckel, Koll.-Zeit., **100**, 163, 1942.
26. Р. Бойер, Р. Спенсер, Сборник «Химия больших молекул», № 2, Москва, 1946, стр. 9.
27. П. И. Кобеко, Аморфное состояние, ГТТИ, Ленинград, 1933, стр. 44.
28. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, ДАН СССР, **62**, 239, 1948.
29. В. А. Каргин, Примечания редактора в Сборнике «Химия больших молекул», № 2, стр. 9, Москва, 1948.
30. T. Protzmann, Journ. Appl. Phys., **20**, 627, 1949.
31. С. Н. Журков, Б. Левин, ДАН СССР, **67**, 89, 1949.

ТЕРМОДИНАМИКА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

III. РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЖЕЛЕЗА С ВОДОРОДОМ

Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов и Я. И. Герасимов

Ранее были опубликованы исследования [1, 2] по термодинамике ьфраматов кальция, магния, марганца и молибдата кальция. В наящей работе было проведено исследование равновесия вольфрамата леза с водородом, дополненное рентгенографическим исследованием VO_4 и продуктов его восстановления.

Вольфрамат железа встречается в природе в виде минералов фербе-а $FeWO_4$, и вольфрамита $xFeWO_4 \cdot yMnWO_4$, содержание $FeWO_4$ в тором колеблется от 20 до 80%.

Приготовление и анализ препарата

Вольфрамат железа получался по методике, предложенной Г. А. Меерсоном [3]. VO_4 получается в виде $FeWO_4 \cdot 3H_2O$ при смешивании эквивалентных количеств творов $FeSO_4$ и Na_2WO_4. $FeSO_4$ и Na_2WO_4 были предварительно получены чисты-по Ю. В. Карякину [4]. Осаждение, фильтрование и промывание осадка $VO_4 \cdot 3H_2O$ проводились в токе водорода. Промытый осадок сушился на воздухе прокаливался. Прокаливание вольфрамата железа при температуре 750—800° С прит к его окислению и образованию соединения $Fe_2O_3 \cdot 2WO_3$ (см. [3]), которое ю нами получено. Некоторые рентгенографические данные для этого соединеия будут приведены ниже.

Для получения $FeWO_4$ $Fe_2O_3 \cdot 2WO_3$ прокаливался в вакууме до постоянного веса температуре 1000—1100°. Анализ прокаленного при этой температуре препарасогласуется с формулой $FeWO_4$.

Кислород в $FeWO_4$ определялся по убыли в весе лодочки с препаратом после ного восстановления его при 1000° в токе водорода.

Для анализа на железо и вольфрам навеска полностью восстановленного $FeWO_4$ лагалась продолжительным нагреванием с концентрированными HCl и HNO_3. падавшая при этом вольфрамовая кислота растворялась в аммиаке, снова осажась, прокаливалась до WO_3 и взвешивалась. Из фильтрата после разложения еделялось железо в виде Fe_2O_3 (точность анализа 1°).

Интерметаллические соединения Fe — W

Для выяснения природы продуктов частичного и полного восстановния наряду с измерением констант равновесия нами был использон рентгено-фазовый анализ. Ввиду того что рентгенограмма продукз полного восстановления $FeWO_4$ при 1000° показала наличие в них таллического вольфрама и отсутствие металлического железа, а также личие других фаз, следовало ожидать, что железо с вольфрамом дали но или несколько интерметаллических соединений, тем более что в тературе имеются указания на существование в системе Fe — W разчных интерметаллических соединений.

В монографии [5] приведены указания на существование в системе — W нескольких интерметаллических соединений: а) При обработке жженного в течение 100 час. при 1000° сплава железа и вольфрама 5% W) разбавленной HCl был изолирован кристаллический порошок, державший 62,6% W, соответственно Fe_2W (62,23% W). Это соединение имеет гексагональную решетку $\left(a=4{,}727\ \text{Å},\ c=7{,}704\ \text{Å},\ \frac{c}{a}=1{,}630\right)$.

б) Из сплава с 50% W (отожженного при 1700°, охлажденного до 145 отожженного при этой температуре 6 час. и затем довольно быстро о лажденного (при быстром охлаждении подавляется образование Fe_2W были изолированы кристаллы, содержавшие 68,7% W соответствен Fe_3W_2 (68,72% W). Fe_3W_2 обладает гексагональной решетк ($a = 4{,}731$ Å; $c = 25{,}76$ Å). в) Имеется указание на соединение Fe_3W однако условия его образования и рентгенографические данные не пр водятся. г) У Хансена есть указание, что Арнфельд и Вестгрен (см. [приписывают фазе Fe_3W_2, обладающей способностью растворять вольфра формулу Fe_7W_6 (73,85% W).

В более поздней работе Магнелли и Вестгрен [6] рентгенографи ским путем подтвердили наличие в системе Fe — W соединения Fe_7W Параметры решетки этого соединения зависят от наличия или отсут вия избытка вольфрама.

Для стехиометрического состава: $a = 4{,}741$ Å, $c = 26{,}63$ Å. При и бытке W $a = 4{,}746$ Å, $c = 25{,}78$ Å.

В справочнике Б. Ф. Ормонта [7] указаний на существование каких-ли других соединений в системе Fe — W не имеется.

Выделение получившегося при восстановлении $FeWO_4$ интерметалл ческого соединения химическим путем с целью его анализа оказало невозможным, так как соединения железа с вольфрамом не раствори в слабых кислотах, в концентрированных же кислотах растворимы к соединения, так и вольфрам. Поэтому для решения вопроса о соста полученного при восстановлении $FeWO_4$ водородом соединения необходи было использовать рентгенографический метод.

Рентгенофазовый анализ соединений Fe — W, $FeWO_4$ и продуктов восстановления $FeWO_4$

Ввиду того что часть данных, приведенных выше, являются уст ревшими, нам представлялось желательным узнать, какие из вышеук занных соединений Fe — W получаются при тех температурах, для к торых изучались равновесия восстановления (850 — 1150° С).

С этой целью из Fe_2O_3 и WO_3 (Fe_2O_3 и WO_3 были получены во можно более чистыми) были приготовлены смеси так, чтобы соотношени Fe и W соответствовали составам: Fe_2W, FeW, Fe_3W_2. Отвешенные к личества Fe_2O_3 и WO_3 тщательно перемешивались и восстанавливали в токе электролитического водорода при температуре, не превышающе 850° (во избежание улетучивания WO_3); затем восстановленные смес выдерживались в течение 15—20 час. при 1000—1100° в вакуум после чего быстро охлаждались. Рентгенограммы с таким образом полу ченных препаратов снимались по методу Дебая на электронной трубк с кобальтовым антикатодом. Каждый образец снимался как в чисто виде, так и со стандартом (Cu).

Расчет рентгенограмм показал, что во всех случаях получается толь одно интерметаллическое соединение состава Fe_7W_6 (результаты хорош совпадают с данными Магнелли и Вестгрена [6]. Рентгенограмма пр парата состава FeW показала наряду с Fe_7W_6 металлический вольфрам В двух же других препаратах (с валовыми составами Fe_2W и Fe_3W_2 наряду с Fe_7W_6 оказалось металлическое железо. Очевидно, при темпе ратурах ниже 1100° образуется только Fe_7W_6, а другие соединени Fe — W возможно образуются лишь при более высоких температурах.

С целью рентгенофазового анализа промежуточных и конечных про дуктов восстановления $FeWO_4$ были сняты указанным выше образо рентгенограммы как исходного вольфрамата железа ($FeWO_4$), так и про дуктов частичного и полного восстановления при 900 и 1000°. Кром того, была снята рентгенограмма с $Fe_2O_3 \cdot 2WO_3$, прокаливанием которог

Таблица 1

авнение межплоскостных расстояний $FeWO_4$ 1) измеренных по снимку и 2) вычисленных из величин: a=4,722 Å; b=5,691 Å; c=4,951 Å

тенсив-ность	Миллеровы индексы	d в Å, вычисленное	d в Å, измеренное	$d_{выч.} - d_{изм.}$	Допустимая ошибка
4	011	3,735	3,749	—0,014	0,025
5	110	3,634	3,641	—0,007	
10	111	2,930	2,931	—0,001	0,017
5	020	2,846	2,848	—0,002	0,015
7	002	2,475	2,474	+0,001	
3	120	2,437	2,440	—0,003	0,010
8	200	2,361	2,359	+0,002	
8	102	2,192	2,190	+0,002	0,008
3	112	2,046	2,048	—0,002	
6	211	1,996	1,993	+0,003	
3	030	1,897	1,900	0,003	0,006
3	022	1,868	1,867	+0,001	
5	220	1,817	1,816	+0,001	
8	130	1,760	1,760	0	
3	122	1,737	1,738	—0,001	
10	202	$1,708_5$	1,708	+0;0005	0,005
3	131	1,659	1,660	—0,001	
3	212	$1,636_5$	$1,637_5$	—0,001	
3	013	1,585	1,588	—0,003	0,004
3	300	1,574	1,574	0	
2	310	1,517	1,516	+0,001	
5	032	1,506	1,504	+0,002	
3	230	1,479	$1,480_5$	—0,0015	
4	222	1,465	1,466	—0,001	
7	311	$1,450_5$	1,452	$-0,001_5$	
5	132	1,435	1,346	—0,001	
1	023	1,428	1,428	0	
1	320	$1,377_5$	1,380	$-0,002_5$	
5	041	1,367	1,368	—0,001	0,003
6	302	1,328	1,328	0	
6	213	1,316	1,316	0	
4	312	1,293	1,292	+0,001	
5	232	$1,269_5$	1,269	$+0,000_5$	
1	004	1,238	1,240	—0,002	
2	042	$1,233_5$	1,233	$+0,000_5$	
4	240	1,219	1,222	—0,003	
5	330	1,211	1,211	0	0,002
1	142	$1,193_5$	1,194	$-0,000_5$	
5	241	1,183	1,183	0	
1	114	1,172	1,171	+0,001	
3	050	1,138	1,137	+0,001	
5	411	1,126	1,125	+0,001	
5	313	1,117	1,116	+0,001	
4	150	1,106	1,106	0	
3	204	1,096	$1,095_5$	$+0,000_5$	
7	332	1,088	1,087	+0,001	
4	151	1,080	1,079	+0,001	
7	421	1,065	1,064	+0,001	
2	340	$1,055_5$	1,057	$-0,001_5$	
3	412	1,048	1,050	—0,002	
1	034	1,036	$1,036_5$	0	
6	341	$1,032_5$	1,032	$+0,000_5$	
4	250	1,025	1,023	+0,002	
8	152	1,010	1,011	—0,001	
3	430	$1,002_3$	1,003	$-0,000_7$	
3	422	$0,997_7$	$0,996_3$	$+0,002_4$	
5	243	$0,980_2$	$0,979_7$	$+0,000_5$	
3	304	0,9730	0,9727	$+0,000_3$	
4	115	$0,955_2$	$0,955_0$	$+0,000_2$	
5	060	$0,948_4$	$0,948_2$	$+0,000_2$	

Примечание. Допустимая ошибка вычислена в предположении ошибки на 1 мм при промере снимка.

Таблица 2

Основные линии $Fe_2O_3 \cdot 2WO_3$

Интенсивность	Межплоскостные расстояния d в Å	Интенсивность	Межплоскостные расстояния d в Å
3	3,54	3	1,177
9	$2,88_2$	5	1,156
4	2,285	4	1,142
4	1,724	4	1,112
4	1,683	3	1,097
7	1,666	2	1,075
5	1,640	4	1,006
5	1,412	4	$0,966_5$
4	1,343		

Таблица 3

Атомов O_2 в $FeWO_4$	Температ. равновесия в C°	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	Атомов O_2 в $FeWO_4$	Температ. равновесия в C°	$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
1,966	1152	0,405	1,30	1003	0,284
3,67	1105	0,383	0,40	1003	0,278
2,012	1103	0,371	3,58	953	0,242
1,090	1101	0,361	3,4	953	0,260
3,357	1053	0,321	3,02	953	0,249
1,20	1053	0,322	2,1	953	0,249
0,286	1053	0,308	1,7	953	0,249
3,120	1018	0,308	3,496	903	0,214
2,931	1018	0,299	3,393	903	0,205
3,47	1003	0,281	3,025	903	0,212
2,921	1003	0,282	2,236	903	0,211
2,18	1003	0,285	2,02	903	0,204
1,50	1003	0,289	1,097	903	0,212
			0,506	903	0,212
			2,673	853	0,170

в вакууме получался $FeWO_4$. В литературе имеются две работы, посвя щенные рентгенографическому исследованию $FeWO_4$.

В рентгенографическом определителе А. К. Болдырева, В. И. Михе ева, Г. А. Ковалева и В. И. Дубининой [8] приведен список межпло скостных расстояний, полученный В. И. Михеевым и В. И. Дубининой для ферберита, содержащего кроме $FeWO_4$ (94%) ряд примесей (MnO, CaO SiO_2 и Fe_2O_3).

В справочнике Б. Ф. Ормонта [7] приведены вычисленные Брохом [9] на основании рентгенограммы вращения параметры моноклинной решетки ферберита ($a = 4,70$ Å, $b = 5,69$ Å, $c = 4,93$ Å, $\beta = 90°$).

Наши данные близки к литературным [8, 9], но наш препарат представлял собой чистый $FeWO_4$, в то время как вышеуказанные литературные данные относятся к минералу фербериту; кроме того, параметры, приводимые в [9], недостаточно точны, вследствие того, что они были получены на основании рентгенограммы вращения и не были прокорректированы по дебаеграмме, как это обычно делается. Поэтому мы нашли полезным, используя свои данные, уточнить приведенные в литературе параметры решетки $FeWO_4$.

Нами были получены $a = 4,722$ Å; $b = 5,691$ Å; $c = 4,951$ Å.

В столбце 4 табл. 1 приведен набор межплоскостных расстояний d из ученной нами дебаеграммы $FeWO_4$: для сравнения с ним в столбце приведены d, рассчитанные по вычисленным нами параметрам. Если нять во внимание допустимую ошибку промера (столбец 6), видно их ошее совпадение.

Была также впервые снята и изучена рентгенограмма соединения $O_3 \cdot 2WO_3$.

В табл. 2 приведен набор основных межплоскостных расстояний в етке $Fe_2O_3 \cdot 2WO_3$. Низкая симметрия решетки и невозможность снять тгенограмму вращения из-за малой величины кристаллов не позво- и нам дать параметры решетки этого соединения.

Были сняты рентгенограммы продуктов восстановления следующих тавов:

а) Восстановление при 900°: $FeWO_{2,2}$ и $FeWO_{0,59}$.

б) Восстановление при 1000°: $FeWO_{3,03}$, $FeWO_{2,00}$ и $FeWO_{0,0}$.

Расчет этих рентгенограмм показал, что препараты частичного восновления содержат наряду с исходным $FeWO_4$ металлический вольам ($a = 3{,}157$ Å; литературные данные [7] $a = 3{,}1586$ Å) с немного изенной решеткой и Fe_7W_6 (параметры совпадают с параметрами, ными Магнелли и Вестгреном [6] при избытке W).

Продукт конечного восстановления состоит из Fe_7W_6 и W. Таким разом из рентгенографических данных следует, что восстановление льфрамата железа водородом в вышеуказанном интервале температур от в одну стадию.

Уравнение реакции восстановления:

$$\frac{1}{4} FeWO_4 + H_2 \rightarrow \frac{1}{28} Fe_7W_6 + \frac{1}{28} W + H_2O. \qquad (I)$$

Исследование равновесия $FeWO_1 + H_2$

Мы пользовались циркуляционным методом, который позволяет изкать искажающего результаты влияния термической диффузии и в то время ускоряет достижение равновесия. Схема установки и подробное исание методики исследования приведены в наших предыдущих рабо- к (см. [1, 2]). Состав равновесного препарата определялся по убыли са лодочки с препаратом и после опыта. Измерение мпературы лодочки с пре- ратом производилось Pt — /Rd термопарой, предва- тельно прокалиброванной. очность измерения темпера- р = ± 2°.

Измерение равновесий льфрамата железа с водоро- м подтвердило результаты нтгеновских исследований. табл. 3 приведены констан- равновесия при различных ставах и температурах вновесия. Эти же данные ображены на рис. 1.

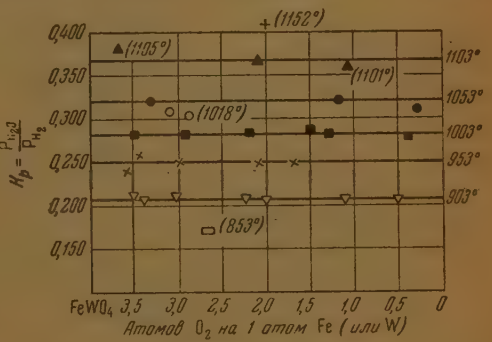


Рис. 1

Из табл. 3 и рис. 1 видно, что восстановление идет в одну стадию, к как константа равновесия не зависит от состава.

Равновесиями не захвачены участки составов $FeWO_{4,0}$ — $FeWO_{6}$ и $WO_{0,3}$ — $FeWO_{0,0}$, но так как рентгенограммы продуктов частичного восстановления содержат как исходную, так и конечную фазы, то нет

необходимости в дополнительном измерении констант равновесия в крайних участках.

Как правило, наши константы при повторном определении отличаются друг от друга не более чем на 1—1,5%. На рис. 2 нанесены в зависимости от $\frac{1}{T}$ значения десятичных логарифмов средних для каждой температуры констант равновесия.

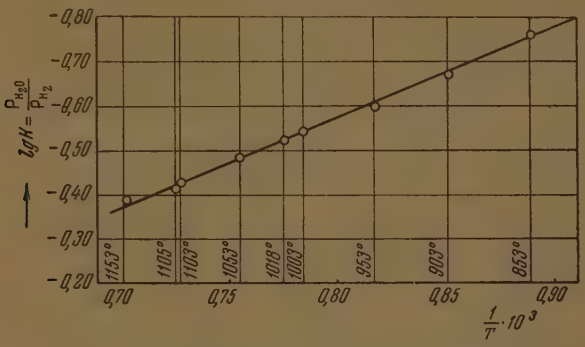


Рис. 2. Зависимость lg K_p от $\frac{1}{T}$ для реакции

$$\frac{1}{4}\,FeWO_4 + H_2 \rightarrow \frac{1}{28}\,Fe_7W_6\,\frac{1}{28}\,W + H_2O$$

Точки достаточно точно укладываются на прямую, это также доказывает, что в исследованном интервале температур (850—1150°) восстановление идет с образованием одних и тех же фаз.

Применение метода наименьших квадратов позволило дать для зависимости lg K_p от $\frac{1}{T}$ следующее уравнение:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{9264}{4{,}576\,T} + 1{,}0413.$$

Наши опытные константы отклоняются от этого уравнения в среднем на 0,2%.

Следовательно, тепловой эффект реакции (I) в данном температурном интервале равен 9 264 кал. Комбинируя равновесие (I) с равновесием образования водяного пара [реакция (II)]

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O, \qquad (II)$$

можно вычислить свободную энергию и теплоту реакции образования $FeWO_4$ из Fe_7W_6, W и O_2 при высоких температурах:

$$\frac{1}{7}\,Fe_7W_6 + \frac{1}{7}\,W + 2O_2 \rightarrow FeWO_4.$$

ΔH° (среднее) $= -274\ 800$; $\Delta Z^0_{1073} = -197\ 130$; $\Delta Z^0_{1273} = -182\ 680$; $\Delta Z^0_{1473} = -168\ 030$.

К сожалению, данные по равновесиям недостаточны для вычисления свободной энергии образования $FeWO_4$ из элементов. Этому препятствует отсутствие до настоящего времени в литературе данных как по свободным энергиям образования интерметаллического соединения Fe_7W_6, так и по теплоемкости этого соединения.

Выводы

1. Рентгеновский анализ продуктов восстановления водородом смесей $O_3 + WO_3$ с различным отношением Fe : W показал, что при 1100° образуется лишь одно интерметаллическое соединение Fe_7W_6.
2. Измерены константы восстановления $FeWO_4$ водородом при —1150°. Константы охватываются уравнением

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{9264}{4{,}576\,T} + 1{,}0413.$$

3. Вычислены свободная энергия при 850—1150° и тепловой эффект акции

$$\frac{1}{7}Fe_7W_6 + \frac{1}{7}W + 2O_2 \rightarrow FeWO_4.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт химии

Поступила
17. IV. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Т. П. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестн. Моск. гос. ун-та, 6, 103, 1949.
Т. П. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, 25, 93, 1951.
Г. А. Меерсон, Журн. прикл. химии, 4, 231, 1931.
Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы, 1947.
М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, 2, 722, 1941.
A. Magnelli u. A. Westgren. Z. f anorg. u. allg. Chem., 238, 268, 1938.
Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических соединений, 1950.
А. К. Болдырев, В. И. Михеев, Г. А. Ковалев и В. И. Дубинина, Рентгенографический определитель, 1938.
Broch, Skrifter Oslo, I, Mat.-Nat. Klasse, 8, 1929 (цитируется по Strukturbericht).

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА В ПЛАМЕНАХ ПРИ ПОМОЩИ NO

Л. В. Кармилова и В. Н. Кондратьев

Атомы кислорода несомненно принадлежат к числу основных активны центров, входящих в цепной механизм реакций горения. Поэтому обна ружение атомов кислорода и измерение их концентрации в пламена является одной из важнейших задач исследования химизма пламен теории горения.

Несколько лет назад для решения этой задачи одним из авт ров был предложен метод [1, 2], основанный на измерении абсолютно выхода света, связанного с так называемым спектром пламени CO. Одна этот метод нельзя считать надежным до тех пор, пока не будет точн установлен механизм возбуждения указанного спектра, который в ди кретно-полосатой своей части оказался принадлежащим молекуле O_2 [(а не CO_2, как это предполагалось ранее). Поэтому наряду с упомянуты методом значительный интерес представляет всякий другой метод, по зволяющий независимым путем решить ту же задачу идентификации измерения концентрации атомов кислорода в зоне горения. В качеств такого метода Гейдон [3] предлагает другой также спектроскопически метод, основанный на наблюдении характерного желто-зеленого свечения возникающего при наличии в пламени окислов азота и атомарного кис лорода и связанного с процессом

$$NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu. \qquad (1)$$

Этот процесс является обращением процесса предиссоциации NO_2, имеюще место в области $\lambda\lambda < 4000$ Å.

В работах Гейдона его метод применяется как чисто качественный Представляло интерес выяснить возможность применения его как коли чественного метода, что и явилось главной задачей настоящего исследо вания.

Теория метода

Хотя излучение желто-зеленого свечения NO_2 и связано с рекомби национным процессом (1), для вычисления интенсивности этого свечени мы не можем воспользоваться методом определения эффективных сечени рекомбинации, сопровождаемой излучением света, примененным В. Н. Кон дратьевым и А. И. Лейпунским [5] в случае процессов типа $X + X' = X_2 + h$ (X — атом галоида, X′ — возбужденный атом X) и основанным на прин ципе микроскопического (детального) равновесия. Действительно, на основании последнего сечение рекомбинации, как показали А. Н. Терени и Н. А. Прилежаева, может быть связано с коэффициентом поглощения [6] являющегося мерой вероятности обратного процесса. Последнее, однако справедливо лишь в случае обычной фотодиссоциации и не имеет места в случае предиссоциации, где коэффициент поглощения определяет суммар ную вероятность поглощения, т. е. сумму вероятностей возбуждения и фото диссоциации. Это с полной наглядностью явствует из рис. 1, на котором дан ход коэффициента поглощения NO_2 k (определяемого как $k = \frac{1}{pl} \ln \frac{I_0}{I}$ p в мм Hg, l в сантиметрах) с длиной волны λ в mμ (по данным из

ений Дикинсона и Бакстера [7] — кружки и Голмса и Даниельса — крестики) и ход квантового выхода η при фотохимическом разложении NO_2 (по данным Норриша [9] — ∇ и Голмса и Даниельса [8] Δ). рис. 1 пунктирной кривой указан же примерный (ввиду отсутствия ичественных данных) ход яркости уоресценции NO_2 при возбуждении личными длинами волн [9]. Из сунка видно, что при одинаковых эффициентах поглощения в облаих спектра вблизи $\lambda = 436$ mμ и лизи $\lambda = 366$ mμ в первой области сет место возбуждение молекулы $)_2$ ($\eta = 0$), во второй же — фотодисциация (отсутствие флуоресценции).

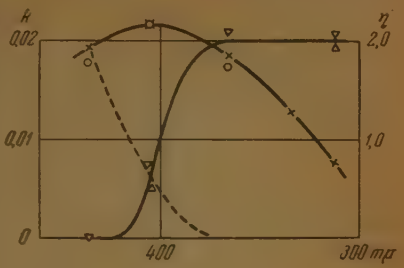


Рис. 1

Ввиду невозможности использоваія коэффициента поглощения NO_2 ія вычисления сечения рекомбинации NO и O мы остановились на едующем способе вычисления интенсивности желто-зеленого свечения условиях пламени.

В этих условиях необходимо учитывать следующие элементарные проессы, идущие с участием O, NO и NO_2:

$$NO + O = NO_2', \ k_1';$$

$$NO + O + M_i = NO_2' + M_i, \ k_{2i}';$$

$$NO_2 + M_i = NO_2' + M_i, \ k_{3i}';$$

$$NO_2' = NO + O, \ k_1;$$

$$NO_2' + M_i = NO + O + M_i, \ k_{2i};$$

$$NO_2' + M_i = NO_2 + M_i, \ k_{3i};$$

$$NO'_2 = NO_2 + h\nu^*, \ k.$$

здесь k_1', k_{2i}' и т. д. — константы скоростей, M_i — частица i-го сорта. Определяя из условия стационарности $\frac{d(NO_2')}{dt} = 0$ стационарную концентрацию возбужденных молекул NO_2, для интенсивности излучения единицы объема пламени I получим

$$I = k(NO_2') = k \frac{[k_1' + \Sigma k_{2i}'(M_i)](NO)(O) + \Sigma k_{3i}'(M_i)(NO_2)}{k + k_1 + \Sigma k_{2i}(M_i) + \Sigma k_{3i}(M_i)} h\nu^*. \qquad (2)$$

Здесь $h\nu^*$ обозначает величину испускаемых квантов.

Константы k_1', k_{2i}' и k_{3i}' на основании принципа детального равновесия можно выразить соответственно через константы k_1, k_{2i} и k_{3i}. Действительно, из рассмотрения равновесий:

$$NO'_2 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO + O, \ NO_2' + M_i \underset{k_{2i}'}{\overset{k_{2i}}{\rightleftarrows}} NO + O + M_i$$

и

$$NO_2' + M_i \underset{k_{3i}'}{\overset{k_{3i}}{\rightleftarrows}} NO_2 + M_i,$$

находим

$$\frac{k_1'}{k_1} = \frac{k_{2i}'}{k_{2i}} = \frac{(NO_2')_{\text{равн}}}{(NO)_{\text{равн}}(O)_{\text{равн}}}$$

и

$$\frac{k'_{3i}}{k_{3i}} = \frac{(NO_2)'_{\text{равн}}}{(NO_2)_{\text{равн}}} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

(E — энергия возбуждения NO_2, отвечающая средней энергии относительного движения NO и O — RT, т. е. $E = D + RT$, где D — энергия диссоциации NO_2 на NO и O, равная $71{,}45 \pm 0{,}50$ ккал/моль), или, вводя константу равновесия

$$K_c = \frac{(NO)_{\text{равн}}\,(O)_{\text{равн}}}{(NO_2)_{\text{равн}}}, \quad \frac{k'_1}{k_1} = \frac{k'_{2i}}{k_{2i}} = \frac{1}{K_c} e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Подставляя k_1', k'_{2i} и k'_{3i} в (2), получим

$$I = ke^{-\frac{E}{RT}} \frac{[k_1 + \Sigma k_{2i}\,(M_i)]\,\frac{(NO)\,(O)}{K_c} + \Sigma k_{3i}\,(M_i)\,(NO_2)}{k + k_1 + \Sigma k_{2i}\,(M_i) + \Sigma k_{3i}\,(M_i)}\, h\nu^*. \qquad (3)$$

Далее, вводя обозначения

$$\frac{k_1}{k} = \alpha, \quad \frac{k_{2i}}{k}\,\frac{10^6 N}{RT} = \beta_i, \quad \frac{k_{3i}}{k}\,\frac{10^6 N}{RT} = \gamma_i$$

и переходя к выраженным в атмосферах парциальным давлениям, перепишем (3) в следующем окончательном виде:

$$I = \frac{k}{e}\, e^{-\frac{D}{RT}} \frac{(\alpha + \Sigma\beta_i p_i)\,\frac{p_{NO} p_O}{K_p} + \Sigma\gamma_i p_i p_{NO_2}}{1 + \alpha + \Sigma\beta_i p_i + \Sigma\gamma_i p_i}\, \frac{10^6 N}{RT}\, h\nu^*\ \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2\text{сек}}. \qquad (4)$$

Рис. 2

Из этой формулы на основании измерения интенсивности свечения I и может быть вычислено парциальное давление атомарного кислорода p_O, если известны все остальные входящие в нее величины.

Экспериментальная методика и результаты

Объектом нашего исследования было обычное (горячее) пламя окиси углерода, горящее при атмосферном давлении в смеси CO и кислорода, для которого качественные наблюдения Гейдона дают особенно большие концентрации атомов кислорода. Горелка, схематически изображенная на рис. 2, представляла собой кварцевую трубку диаметром 3 мм, служащую соплом и помещенную коаксиально в широкую трубу (диаметр 60 мм) из тугоплавкого стекла. Окись углерода и кислород, содержавшиеся в отдельных газометрах, поступали в сопло снизу, как это показано на рис. 2. Состав смеси, в отдельных опытах варьировавшийся от 33,3% (стехиометрическая смесь) до 64,7% O_2, регулировался скоростью подачи газов и определялся по их расходу. Окись азота, получаемая действием разбавленной азотной кислоты на медные стружки, в количестве от 0,83 до 6,6% от общего давления примешивалась к кислороду на его пути к горелку. Опыты состояли из двух частей: измерения температуры пламени и измерения интенсивности желто-зеленого свечения.

Измерение температуры кислородного пламени окиси углерода. Для измерения температуры пламени нами был применен метод обращения D-линий натрия, вводившегося в пламя в виде NaCl. Измерения производились по обычной схеме, состоящей из стандартного источника света, каковым являлась проекционная киноламна на 200 W, двух линз с фокусным расстоянием 8,5 см и спектроскопа прямого зрения. При помощи одной из линз нить лампы фокусировалась на центр пламени, т. е. на участок, непосредственно расположенный над вершиной внутреннего конуса пламени. Второй линзой проектировалось изображение нити и пламени на щель спектроскопа, причем между щелью и пламенем была расположена диафрагма, выделявшая исследуемый участок пламени. Яркостная температура нити в пределах до 2000° С измерялась при помощи оптического пирометра системы Гольборн—Курльбаума с применением красного светофильтра. Различие спектральных областей при измерении температуры нити (красная область, $\lambda = 665\ m\mu$) и окрашенного натрием пламени (оранжевая область, $\lambda = 589\ m\mu$) учитывалось введением соответствующих поправок. Максимальная поправка на цвет в наших опытах достигала 32°. Кроме того, вводилась поправка на рассеяние света в линзах. Эта поправка составляла 10—20°.

Нами была проделана серия предварительных опытов по измерению температуры пламен воздушных смесей окиси углерода различного состава (с содержанием CO от 30 до 89%). Результаты этих измерений приведены на рис. 3 (светлые кружки). Как видно из кривой рис. 3, температура пламени в этом случае меняется в пределах от 1755 до 1955° С в зависимости от содержания CO в смеси, достигая максимального значения при ~35% CO. Полученные нами данные в пределах погрешности измерений совпадают с данными Люмиса и Перро [10], также приведенными на рис. 3 (косые крестики).

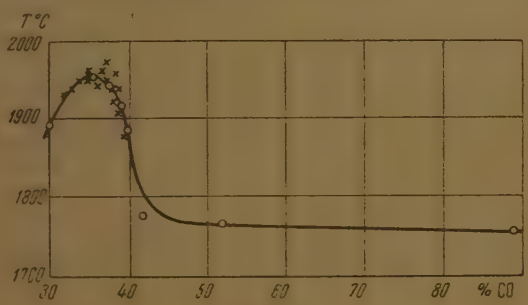


Рис. 3

Температура пламени кислородных смесей CO, являвшихся главным объектом наших исследований, значительно превышает 2000° С — предел применимости оптического пирометра. Поэтому для определения температуры нити лампы накаливания в этом случае нам пришлось прибегнуть к методу экстраполяции, возможность применения которого явствует из следующих соображений. Количество тепловой энергии, выделяющейся на единицу длины нити, пропорционально I^2, где I — сила тока, питающего лампу. Количество же энергии, теряемой единицей длины нити вследствие малой ее толщины и высокой температуры, в основном должно определяться излучением, энергия которого пропорциональна T^4, где T — абсолютная температура поверхности нити. Таким образом из теплового баланса нити следует пропорциональность между T и $\sqrt{I}$. Эта закономерность в области температур от 1000 до 2250° К была подтверждена нашими специальными опытами, результаты которых приведены на рис. 4. Здесь по оси ординат отложена температура нити, измеренная при помощи

оптического пирометра, а по оси абсцисс — $\sqrt{I}$. Температура пламени кислородных смесей CO и определялась из экстраполированного участка (пунктир) прямой рис. 4 по значению тока накала, отвечающему точке совпадения яркостей нити и D-люминесценции пламени. Найденные таким путем температуры пламени смесей CO и O_2 различного состава (от 34 до 80% CO) приведены на рис. 5. Как видно из этого рисунка, максимальная температура, составляющая около 2730° K, отвечает стехиометрической смеси. Погрешность при определении температуры пламени CO + O мы оцениваем в ~ 50°, что обусловлено как недостаточной точностью визуальной фиксации момента обращения D-линий Na, так и необходимостью экстраполяции.

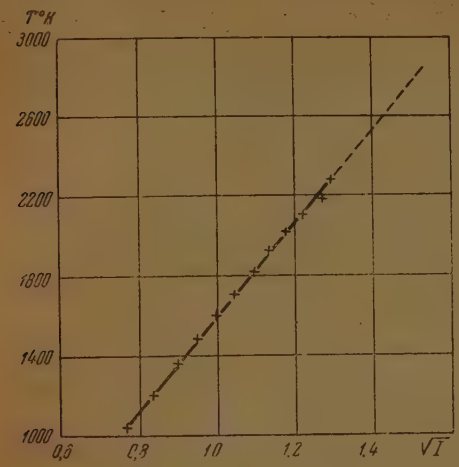


Рис. 4.

Нами также было изучено влияние добавок окиси азота на температуру пламени. Измерения производились для различных составов смеси CO и O_2 при прибавлении NO в количестве от 0,6 до 20%. Оказалось, что добавки NO снижают температуру пламени в среднем на 37° на каждый процент добавленной окиси азота. Добавки окиси азота в количестве свыше 20% гасят пламя.

Измерение абсолютной интенсивности желто-зеленого свечения. Интенсивность желто-зеленого свечения определялась спектрофотометрическим путем как разность интенсивности излучения пламени при наличии окиси азота и интенсивности излучения, приходящегося на долю спектра пламени CO. Спектры фотографировались при помощи спектрографа Фюсса со стеклянной призмой, средняя дисперсия которого в области 6500—5500 Å составляла 90 Å на 1 мм, на панхроматических фотопластинках различных сортов с границей чувствительности до 7900 Å. Абсолютные интенсивности излучения пламени определялись путем фотометрического сравнения с интенсивностью излучения нормальной лампы Геффнера *. Для этого на одной пластинке фотографировались семь спектров: два спектра неоновой лампы (первый и седьмой), спектр пламени CO, спектр того же пламени, но с добавкой NO, и три

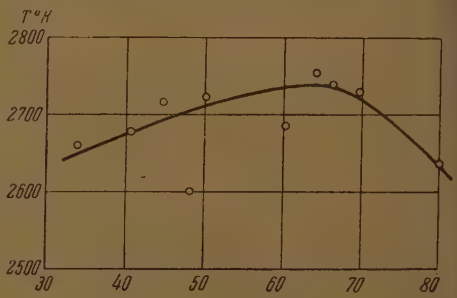


Рис. 5

* Известно, что на 1 см² поверхности, отстоящей на расстоянии 1 м, лампа Геффнера излучает энергию, равную 900 эрг/см²сек. Спектральное распределение излучения лампы Геффнера определяется формулой

$$E_\lambda = \text{const} \cdot \lambda^{-6,4} e^{-\frac{1,43}{1750\lambda}}, \ \lambda \text{ в сантиметрах.}$$

ктра лампы Геффнера при различных временах экспозиции, служившие оками интенсивности. Эти спектры, далее, фотометрировались на ми-фотометре Молля и по измеренным почернениям и маркам интенсив-ти определялась относительная интенсивность излучения $\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda$ плане отвечающая определенным находимым по спектру неоновой лампы инам волн λ (I_0 — интенсивность излучения лампы Геффнера). Такого ца измерения в большинстве опытов производились при следующих инах волн: 6507, 6267, 6030, 5764, 5562 и 5400 Å (около 5400 Å лежит отковолновая граница желто-зеленого свечения).

Здесь необходимо отметить следующее: было обнаружено, что введение в пламя окиси углерода не только снижает температуру пламени, но уменьшает его яркость. Поэтому при определении интенсивности лто-зеленого свечения сравнивались между собой спектры пламени CO того же пламени с добавкой NO, снятые при различных экспозициях, добранных так, чтобы в коротковолновой части спектра, где отсутствует ложение излучения NO_2 ($\lambda < 5400$ Å), оба спектра давали одинаковые чернения.

Из распределения энергии в спектре лампы Геффнера нетрудно найти ю энергии, приходящуюся на определенную длину волны λ (в интер-ле $\Delta\lambda$), т. е.

$$i_\lambda \Delta\lambda = \frac{E_\lambda \Delta\lambda}{\int\limits_0^\infty E_\lambda d\lambda} = \frac{(I_0)_\lambda \Delta\lambda}{\int\limits_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda},$$

куда путем умножения полученных из фотометрических измерений отно-тельных интенсивностей излучения пламени CO (с добавкой и без до-вки NO) на $i_\lambda \Delta\lambda \int\limits_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda$ и интегрирования по всему спектру полу-м интенсивность излучения пламени в обоих случаях, как

$$\varepsilon^{NO} = \int\limits_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda \int\limits_0^\infty \left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda^{NO} i_\lambda d\lambda$$

$$\varepsilon = \int\limits_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda \int\limits_0^\infty \left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda i_\lambda d\lambda.$$

азность этих величин дает энергию, отвечающую желто-зеленому све-ению:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon^{NO} - \varepsilon = \int\limits_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda \int\limits_0^\infty \left[\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda^{NO} - \left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda\right] i_\lambda d\lambda. \qquad (5)$$

рафически эта разность выражается площадью, заключенной между кри-выми $\left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda i_\lambda : \lambda$ для обоих пламен. Величина этой площади находилась графическим интегрированием. На рис. 6 мы приводим кривую распре-деления энергии в спектре желто-зеленого свечения.

В наших опытах лампа Геффнера находилась на расстоянии $r_0 = 1$ м от щели спектрографа, пламя же — на расстоянии $r = 0{,}33$ м. Кроме того, времена экспозиции при фотографировании спектра пламени (t) и

спектра лампы (t_0) также были различными. Пересчет на одинаков расстояния и времена экспозиции дает следующий поправочный коэ фициент*

$$\varkappa = \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \frac{t_0}{t}, \qquad (6)$$

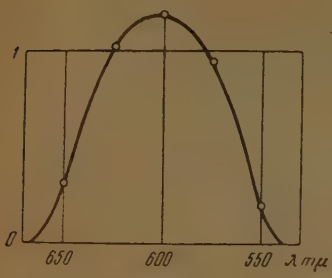


Рис. 6

на который необходимо умножить велич ну $\Delta\varepsilon$, определяемую описанным выше сп собом. Подставляя в выражение $\varkappa\Delta\varepsilon$ зн чение $\int_0^\infty (I_0)_\lambda d\lambda = 900$ эрг/см²сек, мы п лучим энергию желто-зеленого свечения приходящуюся на 1 см² поверхности, уда ленной от пламени на расстояние r. Следо вательно, для полной энергии излучени единицы объема пламени в 1 сек. мы этом случае получим

$$I = \frac{4\pi r^2}{v} \varkappa\Delta\varepsilon \quad \frac{\text{эрг}}{\text{см}^3\,\text{сек}} \qquad (7$$

(v — объем пламени, равный ~ 1 см³).

Измерения величины I при помощи описанного выше метода был произведены в 10 различных опытах. Результаты этих измерений при водятся в табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Состав смеси			T °K	I $\frac{\text{эрг}}{\text{сек}}$	p_0 мм	(p_0)равн мм	$\frac{p_0}{(p_0)\text{равн}}$
	CO	O_2	NO					
35	34,6	62,8	2,6	2570	78,0	62	11	5,6
54	49,2	46,7	4,1	2615	27,3	15	12	1,25
56	52,6	45,3	2,1	2657	23,0	26	15	1,7
58	48,1	50,3	1,6	2661	36,0	52	16	3,25
63	49,3	47,7	3,0	2614	39,9	29	12	2,4
64	51,5	46,6$_5$	1,8$_5$	2663	13,3	17	15	1,1
65	51,3	47,9	0,8	2699	9,0	25	12	2,1
70	63,1	34,0	2,9	2612	44,0	35	11	3,2
71	64,8	32,3	2,9	2603	29,9	29	8	3,6
72	62,2	31,5	6,3	2476	46,9	23	4	5,75

Обсуждение результатов

Входящие в выражение (4) величины k, α, β_i, γ_i, p_i и ν^* находились из следующих данных. Исследования флуоресценции NO_2 приводят к значению величины k порядка 10^5 сек$^{-1}$ [11]. Эта величина, естественно, не должна зависеть от энергии возбуждения, т. е. от длины волны. Величины γ_i были определены Бакстером [12] из тушения флуоресценции NO_2 раз-

* Здесь, как и ранее, мы допускаем, что почернение фотопластинки определяется произведением интенсивности света на время экспозиции. Для фотометрических измерений, имеющих целью оценку порядка величины измеряемых интенсивностей, это грубое допущение является вполне достаточным.

ными газами при комнатной температуре и для NO_2, CO_2, N_2 и O_2 зались равными соответственно: 50; 44; 21 и 16,5 мм$^{-1}$. Так как ечающие этим значениям величины γ_i эффективные сечения туше- я флуоресценции близки к газокинетическим сечениям (тушащим ляется каждое газокинетическое столкновение [11]), то величины γ_i же нужно считать не зависящими от длины волны. При пересчете на пературу пламени T и атм$^{-1}$ их нужно умножить на $760\sqrt{\frac{300}{T}}$. пламени окиси углерода газами, обладающими значительными пар- альными давлениями, являются CO_2, CO и O_2. Вместо неизвестной личины γ_{CO} нами была взята γ_{N_2}. Далее, величины α и β_i были опре- лены из данных Голмса и Даниельса [8], касающихся влияния при- си посторонних газов на квантовый выход η фотохимического разло- ния NO_2. В отличие от k и γ_i эти величины должны зависеть от ины волны, обращаясь в нуль, когда энергия возбужденной молекулы ановится меньше ее энергии диссоциации D. Наиболее подробно Голмс Даниельс изучили влияние различных количеств CO_2 на величину η, ичем из трех серий их опытов, относящихся к различным длинам волн 05, 366 и 313 mμ), наиболее точными нужно считать опыты при $\lambda = 366$ mμ. так как средняя энергия возбуждения молекулы NO_2 в условиях пла- ени ($T = 2500-2700°$ K) отвечает $\lambda \sim 370$ mμ, то мы и воспользовались нными этих опытов для определения величины β_i для CO_2.

В основе механизма фотохимического разложения NO_2 лежат следую- ие процессы:

$$NO_2 + h\nu = NO_2', \quad k_0;$$

$$NO_2' = NO + O, \quad k_1;$$

$$NO_2' + M_i = NO + O + M_i, \quad k_{2i};$$

$$NO_2' + M_i = NO_2 + M_i, \quad k_{3i};$$

$$NO_2' = NO_2 + h\nu^*, \quad k.$$

ри помощи принятых ранее обозначений, для квантового выхода при авлении постороннего газа, равном p, получим

$$\eta_p = 2\,\frac{\alpha + \beta_{NO_2} p_{NO_2} + \beta p}{1 + \alpha + (\beta_{NO_2} + \gamma_{NO_2})\, p_{NO_2} + (\beta + \gamma)\, p}. \tag{8}$$

Вводя величину

$$\eta_0 = 2\,\frac{\alpha + \beta_{NO_2} p_{NO_2}}{1 + \alpha + (\beta_{NO_2} + \gamma_{NO_2})\, p_{NO_2}}, \tag{9}$$

. е. квантовый выход при $p = 0$, из (8) и (9) находим

$$\frac{\eta_0}{\eta_0 - \eta_p} = C_1 + \frac{C_2}{p}, \tag{10}$$

де

$$C_1 = \frac{1}{1 - \frac{2}{\eta_0}\,\frac{\beta}{\beta + \gamma}}$$

$$C_2 = \frac{\alpha + \beta_{NO_2} p_{NO_2}}{\beta}\;\frac{1}{\frac{\eta_0}{2}\,\frac{\beta + \gamma}{\beta} - 1}.$$

Зависимость величины $\frac{\eta_0}{\eta_0-\eta_p}$ от $\frac{1}{p}$ по данным Голмса и Даниельс ($\lambda = 366$ mμ) для CO_2 приведена на рис. 7, из которого видно, что эт величина в соответствии с формулой (10) действительно является линей ной функцией $\frac{1}{p}$. Из рис. 7 находим $C_1 = 2$ и $C_2 = 0{,}8 \cdot 10^3$ мм рт. с

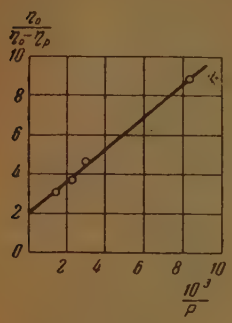


Рис. 7.

Подставляя в выражение для C_1 $\eta_0 = 1{,}83$ [8 получим $\frac{\gamma}{\beta} = 1{,}18$, откуда следует, что в обла сти $\lambda = 366$ mμ $\beta \approx \gamma$. Таким образом возбуж денная молекула NO_2, обладающая энергией во буждения, отвечающей $\lambda = 366$ mμ, приблизи тельно с той же вероятностью теряет свою энерги возбуждения при столкновении с молекулой CO_2 с какой она диссоциирует при этом столкнове нии на NO и O. Считая, что приближенное ра венство величин β и γ имеет место и в случа других газов, мы положим $\beta_i \approx \gamma_i$. Отсюда пр помощи выражений для C_2 и η_0 (9) найде $\alpha \approx 3 \cdot 10^4$.

Далее, вычисляя парциальные давления CO_2 CO и O_2 в пламени как средние значения из начального и конечного давлений этих газов (считая полное выгорание CO), будем иметь

$$\bar{p}_{CO_2} = \frac{x}{x+2}, \quad \bar{p}_{CO} = \frac{1}{2}\frac{x}{x+1} \quad \text{и} \quad \bar{p}_{O_2} = 1 - \bar{p}_{CO_2} - \bar{p}_{CO} \text{ атм},$$

где $x = p^0_{CO} : p^0_{O_2}$ — величина, находимая из состава исходной смеси. Эти средние значения CO_2, CO и O_2 и были взяты при вычислении величины p_O из (4). Наконец, как это явствует из рис. 6, максимум излучения в спектре желто-зеленого свечения приходится на длину волны $\lambda^* = 600$ mμ; этим числом и определяется значение входящей в выражение (4) величины ν^*.

В выражение (4) наряду с членом, пропорциональным произведению $p_{NO}p_O$, входит член, пропорциональный p_{NO_2}. Покажем, что ввиду малости парциального давления NO_2 в пламени этот второй член ничтожно мал по сравнению с первым. Для доказательства этого нужно показать, что p_{NO_2} в условиях пламени значительно меньше равновесного его значения — $(p_{NO_2})_{равн}$. Действительно, беря отношение обоих слагаемых числителя (4), найдем

$$\frac{\Sigma \gamma_i p_i p_{NO_2}}{(\alpha + \Sigma \beta_i p_i)\, p_{NO} p_O} K_p < \frac{p_{NO_2}}{(p_{NO_2})_{равн}} \frac{(p_{NO})_{равн}}{p_{NO}} \frac{(p_O)_{равн}}{p_O} \leqslant \frac{p_{NO_2}}{(p_{NO_2})_{равн}},$$

так как p_{NO} практически точно равно $(p_{NO})_{равн.}$, а парциальное давление атомов кислорода в условиях идущей реакции не может быть меньше $(p_O)_{равн.}$.

Согласно данным, приведенным в обзоре Гейба [13], молекулы NO_2 легко реагируют с атомами H (энергия активации меньше 5 ккал). В практическом же равенстве двухквантового выхода при фотохимическом разложении NO_2 в области предиссоциации (рис. 1) можно видеть прямое указание на быструю реакцию NO_2 также и с атомами O. Отсюда следует, что условия пламени благодаря наличию в нем значительных концентраций свободных атомов и радикалов должны благоприятствовать разрушению NO_2, что и приводит к $p_{NO_2} \ll (p_{NO_2})_{равн}$.

Учитывая реакцию NO_2 с этими активными частицами и обозначая концентрацию через (R), в стационарно горящем пламени, содержащем NO и NO_2, мы будем иметь процессы:

$$2NO + O_2 = 2NO_2,\ k_1;$$
$$2NO_2 = 2NO + O_2,\ k_2;$$
$$NO_2 + R = (NO + RO),\ k_3,$$

которых следует:

$$\frac{d(NO_2)}{dt} = 0 = 2k_1(NO)^2(O_2) - 2k_2(NO_2)^2 - k_3(NO_2)(R).$$

Вводя константы равновесия $K_p = \frac{(p_{NO})_{равн}(p_O)_{равн}}{(p_{NO_2})_{равн}}$ и $(K_p)_O = \frac{(p_O)^2_{равн}}{(p_{O_2})_{равн}}$ считая $(NO) = (NO)_O$ и $(O_2) \approx (O_2)_{равн}$, мы перепишем предыдущее уравнение в виде

$$\xi^2 + 2a\xi = 1,$$

где

$$\xi = p_{NO_2} : (p_{NO_2})_{равн} \quad и \quad a = \frac{k_3}{4k_1}\frac{(K_p)_O}{K_p(NO)_O}\frac{(R)}{(O)_{равн}}.$$

Ввиду $(R) \gg (O)_{равн}$, очевидно,

$$a \gg \frac{k_3}{4k_1}\frac{(K_p)_O}{K_p(NO)_O}.$$

Константа k_1 имеет значение $0{,}8 \cdot 10^{-38}$ см^{6}сек$^{-1}$ [14]. Константу k_3 мы можем вычислить, положив энергию активации $E_3 \approx 10$ ккал и стерический множитель равным 0,1. Такой подсчет дает для $T = 2500$—$2700°$ абс $\approx 1 \cdot 10^{-11}$ см^{3}сек$^{-1}$. Наконец, наименьшее значение величины $\frac{(K_p)_O}{K_p(NO)_O}$ в условиях наших опытов равно $2 \cdot 10^{-22}$ см$^{-3}$; из этого следует: $2a > 10^5$, т. е. $\xi < 10^{-5}$.

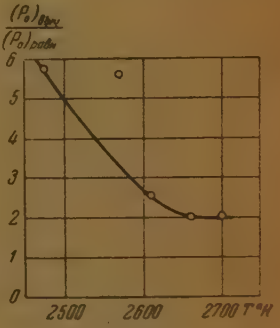


Рис. 8

В табл. 1 указан состав смеси для каждого опыта (2—4-й столбцы), температура пламени (пятый столбец), количество энергии, приходящейся на желто-зеленое свечение, вычисленное по формуле (5) (шестой столбец), и вычисленное на основании формулы (4) парциальное давление атомов кислорода в пламени (седьмой столбец). Из сравнения с равновесным давлением (восьмой столбец), вычисленным из средних значений p_{O_2} и константы равновесия $(K_p)_O$, следует, что p_O и $(p_O)_{равн}$ имеют близкий порядок величины.

Значения отношения $p_O : (p_O)_{равн}$ (девятый столбец) в функции от температуры пламени графически представлены на рис. 8, причем данные, относящиеся к близким температурам, усреднены (опыты 54, 63, 70 и 71 — средняя температура 2610° K и опыты 56, 58 и 64 — средняя температура 2660° K). Как видно из рис. 8, все точки, кроме одной, ложатся на плавную кривую, которой можно дать следующее истолкование. Из данных, относящихся к низкотемпературным разреженным пламенам окиси углерода [2], известно, что в этих пламенах концентрация атомов и радикалов в тысячи раз превышает их равновесную концентрацию. С повышением температуры пламени, т. е. с приближением

условий горения к тем, какие имеют место в горячем пламени, разница между действительной и равновесной концентрацией активных частиц должна все больше и больше сглаживаться. Возможно, что это находит свое отражение в кривой рис. 8, из которой можно сделать заключение о совпадении обеих концентраций при температурах пламени, превышающих 2600° абс. Что же касается выпадающей точки (опыт 35), то сравнительно большое превышение p_O над $(p_O)_{равн}$ здесь, возможно, обусловлено бо́льшим избытком кислорода (см. табл. 1).

Выводы

Измерение интенсивности желто-зеленого свечения NO_2 приводит к возможности количественной оценки концентрации атомарного кислорода в пламенах. Таким образом метод, предложенный Гейдоном как качественный, превращается в количественный метод анализа.

Измеренная при помощи этого метода концентрация атомов кислорода в горячих пламенах окиси углерода имеет тот же порядок величины, что и равновесная концентрация (при температурах пламени выше 2600° абс.).

Недостатком метода является то весьма существенное обстоятельство, что введение окиси азота в пламя изменяет условия горения (в частности, снижает температуру пламени). Следовательно, измеряемая концентрация атомов кислорода относится не к первоначальному пламени, а к пламени, горящему в измененных условиях.

Академия Наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
4. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М.— Л., 1944.
2. Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев, Журн. физ. хим., 21, 769, 1947.
3. A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc., **183**, 111, 1944; Trans. Farad. Soc., **42**, 292, 1946. См. также А. Г. Гейдон, Спектроскопия и теория горения, М., 1950.
4. G. A. Hornbeck a. H. S. Hopfield, J. Chem. Phys., **17**, 982, 1949.
5. В. Н. Кондратьев и А. И. Лейпунский, Журн. физ. химии, 1, 327, 1930.
6. А. Н. Теренин и Н. А. Прилежаева, Phys. ZS. Sow., 2, 337, 1932.
7. R. G. Dickinson a. W. P. Baxter, Journ. Am. Chem. Soc., **50**, 774, 1928.
8. H. H. Holmes a. F. Daniels, Journ. Am. Chem. Soc., **56**, 630, 1934.
9. R. Norrish, Journ. Chem. Soc., 11, **58**, 1604, 1611, 1929.
10. Loomis a. Perrot, Ind. Eng. Chem., **20**, 1004, 1928.
11. O. Heil, Z. Phys., **77**, 563, 1932.
12. W. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 3920, 1930.
13. K. H. Geib, Erg. exakt. Naturwiss., **15**, 44, 1936.
14. S. Glasstone, K. J. Laidler a. H. Eyring, The theory of Rate processes, New York a. London, 1941, стр. 279.

К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ. I

Г. А. Богданов

Как известно, усиление или ослабление действия одного катализатора рисутствии другого наблюдается в гетерогенной и гомогенной среде. ıако для гомогенного катализа эти процессы изучены далеко недоста-но, несмотря на их огромное технологическое значение. Литература вопросу гомогенного катализа в растворах очень бедна. Поэтому про-орные явления известны в литературе как очень сложные и «самые за-анные» явления катализа.

В биохимии часто наблюдаются случаи сопряженного ферментативного действия. кно привести много примеров, в которых повышается активность энзимов или сняется их специфичность при совместном присутствии подобно тому, как это ает в катализе; наиболее распространено усиление коэнзимами. Обращают на себя мание интересные случаи совместного ферментативного действия экстракта при-ка головного мозга и адреналина, трипсина фермента поджелудочной железы, агающего белок и антерокиназы. В литературе известны также случаи повы-ия активности под влиянием одновременно трех ферментов.

Наблюдается аналогия между действием энзимов и распадом выбранного в настоя-работе объекта исследования — перекиси водорода — как под влиянием одного, и при совместном присутствии нескольких катализаторов.

Установлению теории катализа (особенно в растворах) способствовали, как изве-, именно энзиматические явления.

Самым общим вопросом при исследовании сопряженных катализато-, до сих пор не получившим экспериментального решения, является прос, каким образом один катализатор оказывает действие на другой ействием чего имеет место усиление или ослабление при совместном ıствии катализаторов. Вопрос этот связан с кардинальными задачами ıической кинетики.

Броде дает схему, согласно которой два катализатора, влияющие адитивно дят в реакцию «параллельно», между тем как сопряженная пара катализаторо его схеме влияет на процесс «последовательно» [1].

Руководствуясь схемой Броде, Боксон и Робертсон пытались выяснить механизм местного действия солей меди и железа на процесс распада H_2O_2 [2]; ускорение этой кции при одновременном присутствии ионов меди и железа значительно превышает му действий их порознь. Боксон и Робертсон работали в условиях только одной ритом очень малой начальной концентрации H_2O_2, чего при всей сложности про-са совершенно недостаточно для того, чтобы проникнуть в сущность его механизма. тод расчета кинетических данных в работах Боксона и Робертсона был неправиль-м: авторы, не определяя кинетического порядка реакции, вычисляли константу рости по уравнению 1-го порядка за первую четверть реакции и по величине этих стант судили о сравнительной скорости процесса при воздействии различных фак-ов.

По мнению Робертсона, возможность образования комплексной молекулы между динениями железа, меди и субстрата исключена, ему кажется неправдоподобным, бы вещества действовали как катализаторы одновременно, и поэтому, в согласии схемой Броде, Робертсон полагает, что перекись водорода окисляет соль железа, разуя неустойчивое вещество — железную кислоту состава H_2FeO_4.

Возникшая железная кислота окисляет быстрее перекиси водорода соль меди пероксид $CuO_2 \cdot H_2O$, соответственно в медную кислоту в кислой среде. Пероксид ди восстанавливается перекисью водорода быстрее, чем железная кислота [3]. ким образом решающая роль в механизме приписывалась пероксиду меди $O_2 \cdot H_2O$. Высказанная схема весьма сомнительна и вызывает серьезные возражения.

Исследования Н. Н. Петина и Б. А. Коноваловой по катализу H_2O_2 соединениями ди показали, что пероксид $CuO_2 \cdot H_2O$ является пассивным промежуточным продук-

том и скорость реакции уменьшается по мере его накопления [4]. Для окончательн решения вопроса я выделил пероксид CuO_2 и действовал на него перекисью водоро Оказалось, что пероксид меди не только в водном растворе, но и в растворе H_2O_2 р лагается очень медленно; прибавление же соли железа к раствору, содержащ пероксид, резко увеличивает скорость реакции. На основании изложенного вид что объяснение Робертсона является неправильным. Заключение Робертсона о нез можности реагирования субстрата с двумя катализаторами с образованием общ промежуточного продукта неверно. Поэтому лишается своей логической исследо тельности понятие о первичном и вторичном катализаторе, введенное Бонсоном и бертсоном.

Известная попытка Хабера и Вильштеттера [5] объяснить действие как неор нических, так и органических окислительно-восстановительных катализаторов, гласно которой свободные радикалы играют главную роль в катализе, хотя и нав себе сторонников, однако до сих пор она не получила достаточно опытного обос вания и наталкивается иногда на серьезные затруднения. А. Н. Бахом справедл было указано на то, что схема Хабера и Вильштеттера противоречит наблюдени им экспериментальным фактам [6].

Едва ли имеет смысл разбирать неправильные объяснения различн частных случаев совместного действия катализаторов, достаточно указа на то, что наиболее известные общие схемы не дают конкретного, пр вильного представления о природе промотирования.

Н. А. Шилов указал на роль различного рода «комплексных» пром жуточных соединений в сопряженных реакциях [7].

Н. И. Кобозев и Н. Н. Петин, в противоположность утверждени Броде, Бонсона, Робертсона, придерживались того мнения, что несколь катализаторов могут образовывать с субстратом «комплексные» пром жуточные продукты, возникновением которых можно объяснить изменен активности действия катализаторов [8, 9]. Главная заслуга Н. И. Кобо ва, Н. А. Шилова и Н. Н. Петина заключается в общей постановке вопро о гомогенном катализе в растворах. Однако их важнейшие положения получили опытного разрешения.

Представлялось весьма интересным подробно исследовать эти явлени Выделение в чистом виде промежуточных веществ, доказывающих то и иное положение, являлось одной из главных задач исследования. Наиб лее близкое отношение к моему исследованию имеют работы Н. А. Шилов Н. И. Кобозева, А. Н. Баха, Н. Н. Петина, Л. В. Писаржевского, котор служили для меня направляющей путеводной нитью.

Гомогенный катализ H_2O_2 при совместном влиянии $K_2Cr_2O_7$ с Na_2WO_4 и $K_2Cr_2O_7$ с Na_2MoO_4

В настоящей статье представлены результаты исследования совмес ного действия $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$ и совместного влияния $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO_4$ на процесс распада H_2O_2.

Нами ранее было установлено несколько случаев, когда катализатор могут действовать каталитически лишь при совместном присутстви между тем как отдельно они не производят никакого каталитическо влияния [9, 10]. Эта закономерность наблюдается и в данных реакция в приведенных ниже условиях (кислотного титра, температуры, концен рации катализаторов) $K_2Cr_2O_7$, Na_2WO_4, Na_2MoO_4, взятые отдельно, проявляют каталитической способности в отношении H_2O_2. Однако п парно $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$ и $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO_4$ производят значител ный каталитический эффект.

Установлено, что катализ H_2O_2 под влиянием совместного присутств катализаторов $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO_4$ идеально обратим; в противопол ность этому катализ под влиянием совместного действия $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$ не является в полной мере обратимым. Скорость распада H_2 под влиянием $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO_4$ в границах области больших концентраци субстрата совершенно не зависит от изменения начальной концентраци последнего и от повторного действия катализаторов; при малой исхо ной концентрации H_2O_2 имеет место некоторая зависимость скорости

воначально взятой перекиси: чем меньше начальная концентрация O_2, тем больше скорость реакции. Однако, начиная с начальной концентрации H_2O_2, равной 0,2 *M* и выше, все кривые хорошо накладываются г на друга. При большой концентрации H_2O_2 реакция нулевого порядка, затем по мере уменьшения концентрации H_2O_2 вследствие ее разложения реакция постепенно переходит к первому порядку. Результаты ытов представлены на рис. 1, условия их указаны в табл. 1. На всех унках на оси ординат откладывалась скорость реакции в грамм-эквивалентах на литр в минуту, а на оси абсцисс — концентрация H_2O_2 в мм-эквивалентах на литр.

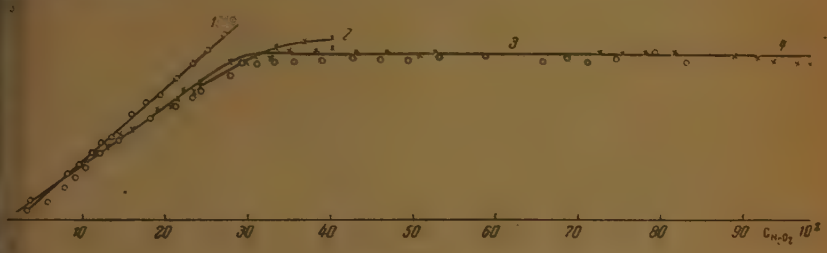


Рис. 1

Таблица 1

$c_{H_2SO_4} = 0{,}002\ N$, $c_{Na_2WO_4} = 0{,}002\ M$, $c_{K_2Cr_2O_7} = 0{,}0008\ M$; $t = 25°$ C

№ кривой	1	2	3	4
$c_{H_2O_2}$	0,30 *N*	0,40 *N*	0,88 *N*	0,99 *N*

Затем была выполнена серия опытов при разных температурах: 15, 35, 45° С при сохранении неизменными всех прочих факторов: $c_{H^+} =$ 0,002 *N*, $c_W = 0{,}002\ M$, $c_{Cr} = 0{,}0008\ M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}30\ N$.

При каждой температуре кривые проходят через начало координат. всех случаях опытные точки располагаются по прямой. Иначе говоря, авнсимо от температуры реакция неизменно следует по уравнению о порядка. Температурный коэффициент равен 2,2 и энергия активаи равна 14,4 ккал.

Скорость катализа H_2O_2 под влиянием совместного действия $Na_2MoO_4 + K_2Cr_2O_7$ зависит от начальной концентрации H_2O_2, как это можно виь из кривых рис. 2, выполненных в условиях, указанных в табл. 2.

Таблица 2

$c_{H^+} = 0{,}002\ N$, $c_{Mo} = 0{,}001\ M$, $c_{Cr} = 0{,}0008\ M$; $t = 25°$ C

№ кривой	1	2	3	4	5
$c_{H_2O_2}$	0,147 *N*	0,260 *N*	0,301 *N*	0,582 *N*	0,667 *N*

Кинетические кривые при малых начальных концентрациях H) лежат выше. В области, малых концентраций субстрата зависимость со рости от первоначальной концентрации H_2O_2 более значительна, чем п больших.

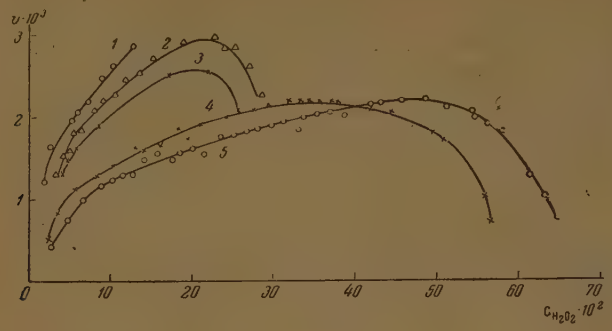


Рис. 2

Все кривые вначале возрастают, достигая максимума, после которо скорость реакции убывает. Возрастающая и убывающая части крив приблизительно симметричны, особенно при относительно больших н чальных концентрациях H_2O_2. Максимум скорости приблизительно соо ветствует половине начальной концентрации субстрата.

Если скорость катализа определяется концентрацией промежуточно продукта, то возрастание кривых и зависимость скорости реакции начальной концентрации H_2O_2 можно объяснить формированием во времен промежуточного вещества. Сделанное предположение подтверждает криоскопическими наблюдениями. Криоскопические измерения оказало возможным выполнить в условиях относительно малых концентраци катализаторов, вследствие чего наблюдались незначительные изменени температур замерзания растворов, что уменьшает надежность эксп римента. Однако при неоднократных измерениях получались одни и те ж закономерности, которые едва ли являются случайными.

Криоскопические исследования проводились при $c_{H_2O_2} = 0{,}60 - 0{,}70$ M $c_{Mo} = 0{,}04$ M, $c_{Cr} = 0{,}02$ M. Растворы охлаждались до 0° С, затем к кислом раствору H_2O_2 прибавлялись растворы Na_2MoO_4 и $K_2Cr_2O_7$, тотчас же изм рялась температура замерзания полученной смеси, последующие измер ния проводились через промежутки 5—10 мин. В начальный момент пр данной температуре и концентрации кислоты каталитический эффект пра тически отсутствовал, между тем наблюдалось повышение температур замерзания раствора по сравнению с первоначальной, затем некоторо время не имеют места изменения температуры замерзания раствора наконец, опять наблюдается постепенное повышение температуры замер зания раствора.

Наблюдаемое повышение температуры замерзания раствора в начал опыта, соответствующее приблизительно 0,014° С, указывает на умень шение числа частиц; уменьшение числа частиц при отсутствии катализа могло произойти вследствие совершающегося во времени образования сложного промежуточного комплекса, накопление которого приводит к его распаду. Проведенные криоскопические наблюдения согласуются криоскопическими исследованиями С. А. Балезина реакции образования сахаров из формальдегида [11]. С относительно медленным формированием промежуточного продукта связаны возрастания кривых и наблюдаемая некоторая зависимость скорости реакции в границах области больших начальных концентраций субстрата.

Если заменить молибдат натрия вольфраматом, то изменения темпе-туры замерзания раствора во времени в начальный период не наблю-ется, так как в этом катализе промежуточные соединения возникают ментально; этим объясняется независимость скорости реакции от на-льной концентрации субстрата и совершенно иной характер кинетиче-их кривых.

Отсутствие каталитического эффекта под влиянием отдельно взятых тализаторов и значительное действие их при совместном присутствии водят на мысль допустить образование общих малоустойчивых проме-точных соединений, состоящих из двух катализаторов и субстрата. Пра-льность высказанного предположения подтверждается криоскопиче-ими наблюдениями. В основу этих опытов положена следующая идея. ли взять равные объемы H_2O_2 одинаковой концентрации и прибавить одному раствору перекиси один катализатор, а ко второму — другой тализатор той же молярности, то в обоих полученных растворах будет инаковое число частиц. Сливание обоих растворов вместе не изменит сла частиц при отсутствии взаимодействия между частицами. Поэтому е три раствора должны иметь одну и ту же температуру замерзания. рактическое осуществление указанных опытов требует нахождения усло-й, при которых скорость катализа практически равна нулю — наиболее лательны условия, близкие к катализу. Это оказалось возможным вы-лить именно при низкой температуре, когда распад образовавшихся омежуточных соединений практически не идет.

Катализаторы Na_2WO_4 и Na_2MoO_4 совместно в кислой среде катализи-ют распад H_2O_2, а отдельно они не проявляют каталитической способ-сти. Иначе говоря, Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 совместно действуют на процесс спада H_2O_2 так же, как и каждый из них с $K_2Cr_2O_7$. 10 мл кислого рас-ора 0,65 N H_2O_2 и 2 мл 0,2 M раствора Na_2MoO_4 охлаждались до 0° С, ивались вместе, и определялась температура замерзания полученной еси. Затем 10 мл той же перекиси и 2 мл 0,2 M Na_2WO_4 охлаждались 0° С, сливались вместе, и тоже определялась температура замерзания ставленной смеси. Разница температур замерзания обеих смесей состав-ла всего лишь 0,002° С. После этого одна смесь, содержащая кислый створ перекиси с молибдатом натрия, прибавлялась к другой смеси, держащей ту же перекись с вольфраматом натрия, и определялась тем-ература замерзания новой смеси, которая была несколько выше темпе-атур замерзания исходных, заключавших перекись водорода + один атализатор. Это повышение составляло в среднем приблизительно 0,021° С.

Полученный результат весьма существенен, так как наблюдаемое по-вышение температуры замерзания возможно при условии взаимодействия атализаторов с образованием нового соединения, состоящего из более рупных комплексов.

Обсуждение результатов

Как известно, при действии H_2O_2 на соединения шестивалентного хрома кислой среде происходит частичное восстановление его до трехвалент-ого состояния. Количество восстановленного хрома при сравнительно ебольших концентрациях H_2O_2 постепенно увеличивается с увеличением збытка перекиси водорода, но это увеличение идет до определенного редела, далее уже не увеличивающегося, несмотря на последующее уве-ичение концентрации H_2O_2 [12]; предел восстановления хрома опреде-яется кислотностью: чем больше концентрация ионов водорода, тем боль-ше количество восстановленного хрома, недеятельного каталитически. Отсюда становится понятным увеличение скорости реакции с уменьшением ачальной концентрации H_2O_2. Независимость скорости реакции распада H_2O_2 при совместном действии Na_2WO_4 и $K_2Cr_2O_7$ после достижения преде-а восстановления хрома указывает на моментальное и обратимое обра-

зование промежуточного продукта. Подробное изучение совместного влияния катализаторов с заранее известной частичной потерей каталитической способности представляет общий интерес, так как с этой точки зрения могут найти объяснения некоторые каталитические и ферментативные процессы [13].

Некоторая зависимость скорости катализа H_2O_2 под влиянием Na_2MoO_4 и $K_2Cr_2O_7$ при любой концентрации субстрата и возрастание кривых делают в данном случае вероятным предположение о формировании во времени промежуточного соединения.

Отсутствие каталитического эффекта под влиянием одного катализатора и наличие каталитического действия при совместном влиянии говорит за справедливость предположения относительно образования общего промежуточного вещества, состоящего из двух катализаторов и субстрата. Сделанные предположения подтверждаются криоскопическими наблюдениями.

Математическая интерпретация исследованных процессов

Пусть F_1, F_2 — катализаторы, f_1, f_2 — их концентрация; S и c субстрат и его концентрация; M и m — промежуточный продукт и его концентрация; K — константа равновесия образования промежуточного вещества; k — константа скорости распада промежуточного продукта; v — скорость катализа; $(f-m)$ — свободная часть катализатора.

Скорость катализа пропорциональна концентрации промежуточного вещества:

$$v = km. \tag{1}$$

Промежуточный продукт образуется по реакции

$$F_1 + F_2 + S \rightleftarrows M. \tag{2}$$

Константа равновесия образования промежуточного продукта равна:

$$K = \frac{m}{(f_1 - m)(f_2 - m)\,c}. \tag{3}$$

Отсюда, отбросив высшие члены, как малые, имеем

$$m = \frac{Kf_1 f_2 c}{1 + Kc\,(f_1 + f_2)}. \tag{4}$$

Из (1) и (4) получаем

$$v = \frac{kKf_1 f_2 c}{1 + Kc\,(f_1 + f_2)}. \tag{5}$$

Выведенное кинетическое уравнение относится к часто встречающимся случаям катализа, при которых образуется один промежуточный продукт; эти случаи могут иметь место при одном, двух, трех катализаторах в системе, а также когда в образовании промежуточного продукта принимают участие сопровождающие катализаторы вещества, как то: ионы OH^-, H^+, вода и пр. Этому уравнению для общего случая нескольких катализаторов и веществ A, сопровождающих катализаторы, надлежит придать следующий вид:

$$v = \frac{kKf_1 f_2 f_3 \ldots c^n \cdot c_{a_1}^q \ldots}{1 + Kc^n\, c_{a_1}^q \ldots (f_1 f_2 f_3 + \ldots)}. \tag{6}$$

В рассматриваемое уравнение входит всего лишь две константы, имеющих вполне определенное физическое толкование. В зависимости от ве-

шны значения c из этого уравнения возможны два предельных случая

$$v = \frac{kf_1 f_2}{f_1 + f_2} = k', \tag{7}$$

$$v = kKf_1 f_2 c. \tag{8}$$

Выражение (8) отображает установленный мной факт приблизительно амой пропорциональности между скоростью катализа и произведением нцентраций катализаторов [14].

Уравнение (5), соответственно (6), имеет два допущения: 1) при выводе брасывается предполагаемый очень малый высший член m^2, 2) константы числяются из предельных выражений (7) и (8); было бы весьма желательно показать границы возможного его применения.

Если подставить указанное в табл. 3 значение констант и катализатов в уравнение (5), то получим

$$v = \frac{0{,}026\, c}{1 + 10\, c}. \tag{5a}$$

Кривая, вычисленная из результатов определения v при разных c уравнения, накладывается в области больших и очень малых концентций субстрата на кривую, получаемую из опытных данных, а в области едних концентраций имеет место приближение. Эти результаты приведены в табл. 3, которые графически отражены на рис. 3. Кривая *1* — опытя, кривая *2* — теоретическая (по уравнению).

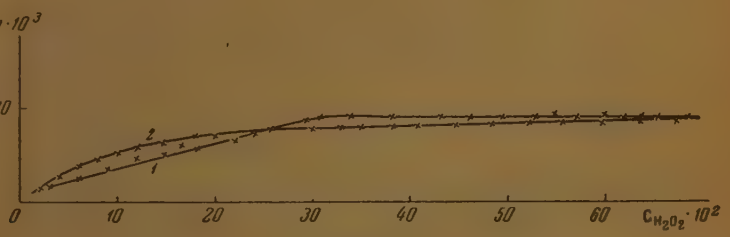


Рис. 3

Исходя из представления о последовательном усложнении возникновеия общего промежуточного продукта, можно количественно истолковать этой точки зрения, катализ H_2O_2 под влиянием совместного присутствия a_2MoO_4 и $K_2Cr_2O_7$:

$$F_1 + F_2 + S \rightleftarrows M_1, \tag{9}$$

$$M_1 + S \rightleftarrows M_2, \tag{10}$$

$$v = \frac{kf_1 f_2 c}{K_1 + c + \frac{c^2}{K_2}}, \tag{11}$$

Исследование выведенного уравнения приводит к максимуму кинетиеской кривой в координатах v, c. При этом положение максимума анаогично наблюдаемому на опыте.

Выражение для максимальной скорости можно получить, дифференцируя уравнение (11):

$$v_{\max} = \frac{kf_1 f_2 \sqrt{K_2}}{2\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}. \tag{12}$$

Таблица 3

$c_W = f_1 = 0{,}002\ M$, $c_{Cr} = f_2 = 0{,}0008\ M$, $c_{H^+} = 0{,}001\ M$; $t = 25°$ C; $c_{H_2O_2} = 0{,}75\ N$, $k = 4{,}55$, $K = 3{,}5714 \cdot 10^3$

Опытные данные		Теоретические данные (по уравнению)	
$v \cdot 10^3$	$c_{H_2O_2} \cdot 10^2$	$v \cdot 10^3$	$c_{H_2O_2} \cdot 10^2$
2,54	65,45	2,270	70
2,28	62,69	2,260	68
2,26	61,31	2,250	65
2,21	59,55	2,240	62
2,25	54,41	2,230	60
2,26	51,65	2,217	58
2,31	48,79	2,200	55
2,20	46,00	2,180	52
2,25	40,51	2,16	50
2,35	30,85	2,14	46
1,86	25,35	2,080	40
1,71	21,20	2,020	35
1,34	15,15	1,970	30
1,22	12,11	1,870	25,33
1,18	10,21	1,760	26,2
1,08	7,98	1,643	18
0,81	6,11	1,560	15
		1,418	12
		1,300	10
		1,155	8
		0,975	6
		0,743	4
		0,429	2

Выводы

1. Изучена газометрическим методом кинетика распада H_2O_2 под влиянием совместного присутствия двух катализаторов $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO$ и $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$ в гомогенной среде. Установлено, что при известных условиях катализаторы, взятые отдельно, не производят каталитического действия в отношении субстрата; однако попарно они производят значительный каталитический эффект. Зависимость скорости реакции от начальной концентрации H_2O_2 в границах области малых концентраций субстрата объясняется частичным восстановлением в кислой среде бихромата и превращением его вследствие этого в каталитически недеятельное состояние.

2. Механизм катализа H_2O_2 под влиянием $K_2Cr_2O_7 + Na_2WO_4$ укладывается в рамки представления о моментальном и обратимом образовании общего промежуточного продукта пероксидного характера, состоящего из двух катализаторов; исходя из этого предположения, выведено кинетическое уравнение.

3. Скорость катализа H_2O_2 под влиянием $K_2Cr_2O_7 + Na_2MoO_4$ имеет максимум. Рост скорости в начале опыта обусловливается формированием во времени промежуточного соединения. Выведено кинетическое уравнение, исследование которого приводит к максимуму.

4. Проведенные криоскопические наблюдения подтверждают предположение об образовании общих промежуточных соединений, скорость возникновения которых определяет характер кинетических кривых.

Москва

Поступила
13. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

. Brode, Zeitschr. Phys. Chem., **37**, 257, 1901.
Bonson a. Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc., **45**, 2493, 2512, 1923.
. Robertson, Journ. Amer. Chem. Soc., **47**, 1299, 1925.
. Н. Н. Петин и Б. А. Коновалова, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, ч. хим., **60**, 1238, 1928.
. Haber u. Willstätter, Ber. Chem. Ges., **64**, 2844, 1931.
. А. Н. Бах, Журн. физ. химии, **4**, 505, 1933.
. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, Москва, 1905.
. Н. И. Кобозев, Труды III физико-химической конференции, стр. 124, 533, 1930.
. Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. химии, **12**, 369, 598, 1942;
. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **21**, 51, 1947.
. С. А. Балезин, Уч. записки Москв. госуд. педагогич. ин-та им. В. И. Ленина, **39**, 1946.
. Е. И. Шпитальский, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, ч. хим., **42**, 1085, 1910;
. Холден, Энзимы, 1934; там же дана многочисленная литература.
. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, **21**, 439, 1947;

К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

II. РОЛЬ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НА ПРИМЕРЕ КАТАЛИЗА H_2O_2 СОЛЯМИ МЕДИ И МОЛИБДЕНА

Г. А. Богданов

Исследование кинетики каталитического разложения H_2O_2 под влиянием Na_2MoO_4 и $CuSO_4$ опубликовано мною совместно с Н. Н. Петиным [1]. Однако из-за недостаточного экспериментального материала в этой области вопрос об идентификации предлагаемых нами промежуточных соединений в то время не получил непосредственного разрешения. Потребовалось провести еще много всесторонних исследований с одним, с двумя и одновременно с тремя катализаторами [2] для того, чтобы подойти к главному вопросу — выделению «гипотетических» промежуточных продуктов в столь сложных реакциях.

Установлено, что отдельно взятые молибдат натрия и сульфат меди в кислой среде не проявляют каталитической способности в отношении перекиси водорода, между тем они совместно дают весьма значительный каталитический эффект, который достигает максимума при концентрации ионов водорода, равной 0,00091 N. Именно на этой реакции впервые было открыто явление полного отсутствия катализа отдельно взятыми катализаторами и весьма сильного влияния их при совместном присутствии.

В одной из серий опытов концентрация кислоты варьировалась от 0 до 0,00364 N, при сохранении постоянными всех остальных факторов, влияющих на скорость реакции: $c_{Mo} = 0{,}00084\ M$, $c_{Cu} = 0{,}00084\ M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}33\ N$ ($t = 25°$ С). С качественной стороны реакционная смесь оставалась гомогенной.

Катализ H_2O_2 под влиянием Na_2MoO_4 и $CuSO_4$ проявляется только при небольшой концентрации кислоты. Он оказался в высшей степени чувствительным к влиянию концентрации ионов водорода. Наблюдаемая чувствительность выражается не только изменением абсолютной скорости реакции, но и полным изменением самого порядка реакции. Хотя концентрация кислоты варьировалась в довольно тесных пределах, однако порядок реакции в зависимости от концентрации ионов H^+ сильно изменяется. При небольшой концентрации кислоты, равной 0,0002245 N, наблюдается очень резкий перелом кривой в начале опыта от реакции первого к почти нулевому порядку. Концентрация кислоты, равная 0,00091 N, является оптимальной, так как при меньшем и при большем ее количестве имеет место уменьшение скорости реакции.

Рис. 1 иллюстрирует резко выраженный оптимум влияния концентрации ионов водорода на скорость реакции подобно тому, как это бывает при действии энзимов; возрастающая и убывающая части кривой по мере увеличения концентрации кислоты расположены симметрично. Скорость реакции v во всех опытах выражена в грамм-эквивалентах на литр в минуту, а концентрация кислоты c_{H^+} — в грамм-эквивалентах на литр.

Вне всякого сомнения причина такого сильного влияния концентрации ионов водорода на самый порядок реакции лежит в основе ее механизма, и уже одно это обстоятельство дает право предположить возникновение нескольких промежуточных продуктов неодинакового состава и с

зличными константами распада. Ионы водорода воздействуют на образо-ние и влияют на дальнейшее поведение промежуточных продуктов, вы-вая изменение константы их распада и влияя на их состав. Таким обра-м энергетические условия и величина свободной энергии становятся щественно иными в присутствии различной концентрации кислоты, что лжно неминуемо сказаться на общей скорости каталитического процесса. ысказанное предположение находит себе подтверждение в характере инетических кривых.

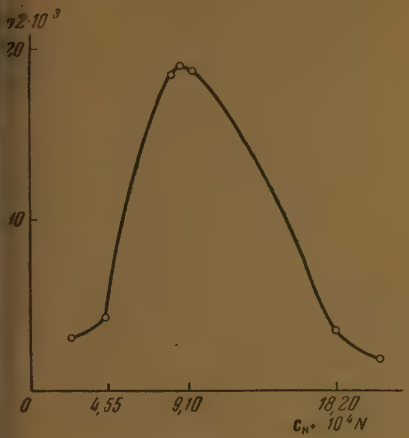


Рис. 1

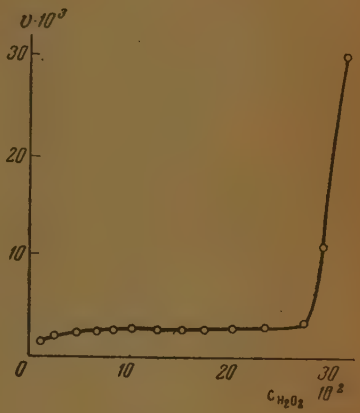


Рис. 2

Самым существенным из этой серии опытов являются переломы кри-ых, наблюдаемые в слабокислой и нейтральной средах. На рис. 2 пред-тавлена кинетическая кривая при $c_{H^+} = 0{,}0002245\ N$; на оси ординат отложена скорость реакции, а на оси абсцисс — концентрация H_2O_2 в г-экв/л. Два различных участка кривой явно указывают на образова-ние двух различных промежуточных продуктов. Резкий перелом говорит о весьма различных константах распада возникающих промежуточных соединений. Замедление скорости реакций к концу опыта, которое неиз-бежно вызывает постепенный перегиб кривой, может быть вызвано умень-шением концентрации субстрата или появлением третьего малоактивного промежуточного вещества. Ввиду того что при $c_{H^+} = 0{,}00182\ N$ и больше наблюдается нулевой порядок реакции вплоть до самого конца опыта, это обстоятельство является некоторым косвенным указанием на справед-ливость последнего предположения. Судя по скорости катализа и по харак-теру перелома и перегиба кривой, можно заключить, что один из этих промежуточных продуктов, самый богатый перекисным кислородом, очень активен, и в этом отношении он резко отличается от остальных. Если перегиб в конце опыта связан с возникновением третьего промежуточного продукта, то, хотя он и должен быть наименее активным, он мало отли-чается от второго относительно малоактивного промежуточного вещества.

Прежде чем перейти к непосредственному доказательству справедли-вости высказанных предположений, следует кратко изложить те опыты, которые характеризуют скорость возникновения и поведение образующих-ся промежуточных соединений.

В истинно каталитической реакции скорость ее определяется однозна-чно наличной концентрацией субстрата при условии образования им проме-жуточных веществ мгновенно и обратимо. Поэтому скорость такой реакции не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества. Однако

это условие не сохраняется для катализа H_2O_2 при совместном присутствии Na_2MoO_4 и $CuSO_4$. Были поставлены опыты в различных условиях кислотности среды $c_{H^+} = 0{,}00182\ N$ и $c_{H^+} = 0{,}00091\ N$; начальная концентрация H_2O_2 изменялась в широких пределах; концентрация катализаторов и температура оставались постоянными. Получилась весьма интересная картина [1]. Начальная концентрация сказывается и, довольно значительно, на скорости катализа независимо от концентрации ионов водорода. При $c_{H^+} = 0{,}00182\ N$ скорость реакции оказывается тем больше, чем больше была начальная концентрация H_2O_2; при увеличении начальной концентрации H_2O_2 в два раза, скорость катализа увеличивается почти вдвое. Порядок реакции в границах области малых концентраций субстрата нулевой, а при больших — в начале опыта наблюдается явное возрастание скорости реакции, затем имеет место почти нулевой порядок, сохраняющийся до полного превращения субстрата.

При $c_{H^+} = 0{,}00091\ N$ начальная концентрация H_2O_2 довольно резко влияет на скорость реакции, и, что весьма характерно, влияние ее обратно тому, которое наблюдалось при концентрации кислоты, всего лишь в два раза большей. Реакция протекает тем быстрей, чем меньше была исходная концентрация субстрата.

На основании зависимости скорости реакции от начальной концентрации субстрата изучаемая реакция не может быть отнесена к случаю идеального катализа, при котором промежуточные вещества образуются мгновенно и обратимо. Рост скорости в одних опытах и наличие максимума в других указывают на формирование во времени промежуточных продуктов с последующим необратимым изменением их свойств и состава. Это предположение находит полное подтверждение в дальнейших исследованиях как в опытах с предварительной обработкой катализаторов перекисью водорода при различном значении pH, так и в опытах по выделению и изучению промежуточных продуктов.

2 мл раствора одного катализатора помещались в кислый раствор перекиси водорода*. Смесь оставалась стоять в течение определенного времени. Затем к этой смеси прибавлялся второй катализатор, после чего быстро исследовалась кинетика распада H_2O_2. Оказалось, что, независимо от начальной концентрации субстрата, 2- и 24-часовое пребывание катализатора $CuSO_4$ в кислом растворе перекиси водорода при $c_{H^+} = 0{,}00182\ N$ влияет как на скорость распада H_2O_2, так и на порядок реакции. Результаты этих опытов представлены на рис. 3. После 2-часового пребывания катализатора $CuSO_4$ в кислом растворе перекиси при $c_{H^+} = 0{,}00182\ N$ скорость реакции становится больше, и кривая *3*, соответствующая 2-часовой обработке $CuSO_4$ перекисью водорода, лежит гораздо выше по сравнению с кривой *2*, полученной без предварительной обработки катализаторов. Порядок реакции резко изменился: без обработки $CuSO_4$ скорость реакции по наличной концентрации H_2O_2 возрастала, а после предварительной обработки скорость реакции по наличной концентрации H_2O_2 падала. Эти опыты указывают на то, что процесс образования промежуточных продуктов меди протекает во времени. Предварительная же обработка соли меди в течение 24 час. уменьшает скорость реакции и довольно значительно (рис. 3, кривая *1*). Обработка катализатора $CuSO_4$ в течение двух суток делает скорость реакции исчезающе малой. Образовавшееся во времени промежуточное вещество при долгом нахождении в кислом растворе перекиси переходит необратимо в менее каталитически активное состояние. Наблюдаемые явления не зависят от начальной концентрации субстрата. Подробное исследование предварительной обработки катализаторов при $c_{H^+} = 0{,}00091\ N$ показало, что 24-часовая обработка катализаторов, каждого в отдельности, вызывает довольно значительное увеличение

* Отдельно взятые Na_2MoO_4 и $CuSO_4$ не катализируют распад H_2O_2 в кислой среде.

рости реакции. После предварительной обработки одновременно обоих ализаторов перекисью водорода скорость реакции увеличивается го до больше по сравнению с обработкой одного катализатора за то же мя и исчезает максимум кинетической кривой. Факт исчезновение ксимума скорости подтверждает предположение, что его наличие зано относительно медленному имодействию катализаторов с стратом.

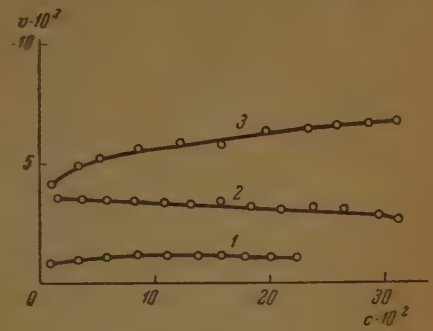


Рис. 3

В соответствии с общей кинетикой картиной данного катализа ит исследование повторного ствия катализаторов: при конитрации перекиси водорода 0 N и больше скорость вторичй реакции меньше скорости вичной, т. е. при повторном ствии в последних случаях блюдается менее активное кататическое действие. Наблюдаемое кое изменение самого порядка акции по мере увеличения концентрации одного катализатора при постоянной концентрации другого азывает на изменение состава промежуточного вещества [1]. Иначе гово-, в зависимости от соотношения концентрации катализаторов возниет то одно, то другое промежуточное соединение.

Прежде чем приступить к поискам предполагаемых промежуточных одуктов, был выделен красный пермолибдат Na_2MoO_8 [3] и была изучена нетика его распада в водном растворе в отсутствии и в присутствии соли ди [1]. Установлена аналогия между кинетикой изучаемого катализа и нетикой распада пермолибдата натрия в присутствие $CuSO_4$; распад рмолибдата натрия значительно ускоряется солью меди, и чем больше нцентрация сульфата меди, тем энергичнее скорость распада пермолибта. Эти опыты показывают, что первичным актом катализа является разование перекисных соединений катализаторов; возникшие перекиси дельно не распадаются, а совместно они реагируют с выделением кислода.

Рассмотрение многочисленных опытов, касающихся течения реакции нного катализа, приводит относительно ее механиза к следующему ключению.

Сопоставление полученных фактов: отсутствие каталитического эфекпод влиянием отдельно взятых катализаторов и наличие его при их вместном присутствии, резкое увеличение скорости катализа после новременной обработки катализаторов субстратом, изменение скорости порядка реакции при изменении соотношения концентрации катализаоров, усиление скорости распада пермолибдата натрия по мере увеличеия концентрации $CuSO_4$ и наблюдаемая при этом аналогия с кинетикой атализа, заставляет принять необходимым образование общих промеуточных соединений перекисного типа, состоящих именно из двух атализаторов и субстрата. Следует особенно подчеркнуть, что для полного бъяснения этого очень сложного катализа надо допустить образование не олько активных, но и малоактивных промежуточных соединений, отлиающихся в первую очередь различным количественным содержанием своем составе перекисного кислорода.

Предположение о возникновении нескольких промежуточных продуков различной устойчивости особенно ясно следует из наблюдавшихся ереломов кривых, наличие резкого перелома указывает на большую разицу в константах распада активного и малоактивного промежуточных оединений.

Изменение порядка реакции в зависимости от изменения соотношения концентраций катализаторов указывает на возникновение не менее двух активных промежуточных продуктов, отличающихся различным относительным содержанием в их составе меди и молибдена. Однако предполагаемые промежуточные вещества могут отличаться различным количественным содержанием перекисного кислорода. Тот факт, что оба промежуточных продукта должны быть достаточно активны, вытекает из относительно больших констант скоростей катализа как в области нулевого, так и в области первого порядка. Процесс образования промежуточных соединений происходит не мгновенно, и это обстоятельство влияет на всю кинетику катализа, в частности влечет за собой максимум или возрастание кинетических кривых. Относительно медленное образование промежуточных продуктов доказывается предварительной обработкой катализатора субстратом как каждого в отдельности, так и одновременно их обоих. В самом деле, скорость реакции после обработки увеличивается, но, главное, изменяется характер кривых: исчезают возрастание скорости и максимум.

Уменьшение скорости реакции при повторном действии субстрата объясняется уменьшением концентрации активного промежуточного продукта и постепенным увеличением менее активного промежуточного вещества; иначе говоря, при настоящем катализе происходят необратимые изменения.

Отсюда становится понятной зависимость скорости реакции от начальной концентрации субстрата. Скорость реакции при малой концентрации кислоты тем меньше, чем больше начальная концентрация H_2O_2, так как чем больше начальная концентрация H_2O_2, тем больше образуется каталитически малоактивных продуктов, тем, следовательно, меньше скорость катализа. В более кислой области наблюдается другая закономерность: скорость реакции тем больше, чем больше начальная концентрация субстрата, тем больше образуется активных промежуточных продуктов, и тем меньше, следовательно, возникает малоактивных промежуточных соединений; известно, что превращение солей меди под влиянием перекиси водорода в малоактивный пероксид CuO_2 сильно подавляется ионами водорода. Отсюда также становится понятными выше сказанные установленные причины сильного влияния концентрации кислоты на скорость катализа и на порядок реакции.

Итак, на основании кинетики катализа изученной реакции можно смело утверждать образование различного состава двух активных и по меньшей мере одного малоактивного общих промежуточных соединений, а также возникновение промежуточных веществ отдельных катализаторов.

Как указывалось главнейшей задачей при исследовании совместного действия катализаторов является вопрос, каким образом один катализатор оказывает действие на другой, в результате чего наблюдается усиление или ослабление каталитического эффекта. На основании кинетики катализа изученной реакции можно считать, что несколько катализаторов с субстратом образуют общий промежуточый продукт, определяющий течение реакции. В зависимости от прочности общего промежуточного вещества возможно усиление или ослабление взаимного действия катализаторов, или, как в данном катализе, катализаторы лишь только совместно производят значительный каталитический эффект, не проявляя в отдельности каталитической способности.

Предсказанные промежуточные соединения выделены в чистом виде, что является прямым доказательством предложенной схемы механизма процесса и этим попутно решен непосредственно поставленный вопрос о природе промотирования.

Выше было показано, что малые количества катализаторов в состоянии вызывать значительное каталитическое действие: при $c_{Mo} = c_{Cu} = 0{,}00084\ M$ $c_{H^+} = 0{,}00091\ N$ и $t = 25°$ С константа скорости в границах области кри-

1-го порядка, вычисленная из соотношения $\frac{v}{c} = k$, равна приблизитель- 0,1. Отсюда вытекает предположение о весьма высокой лабильности ивных промежуточных продуктов и связанной с этим большой труд- ти выделения их в чистом виде. Понижение температуры увеличивает чность промежуточных продуктов. Приняв во внимание влияние изме- ия температуры на скорость катализа, можно приблизительно вычис- ь температуру, при которой промежуточные продукты относительно ойчивы и, следовательно, более или менее доступны для изучения их ической природы [2].

В заключение рассмотрим исследование по выделению и установлению тава предполагаемых промежуточных соединений.

В результате прибавлений к раствору сульфата меди раствора молиб- а натрия мгновенно появлялся осадок. Осадок отфильтровывался, днократно на фильтре промывался водой и анализировался. Молиб- определялся известными в литературе методами, а количество меди числялось по разности между навеской сухого осадка и весом MoO_3, чем эта разность равнялась весу CuO. В результате была установлена рмула $4CuO \cdot 3MoO_3$, известная в литературе. Однажды был получен док состава, приблизительно отвечающего формуле $CuMoO_4$. Видимо, следний продукт очень легко гидролизуется и после полного гидролиза учается вещество определенного состава $4CuO \cdot 3MoO_3$. 10—15 мл % перекиси водорода охлаждались сухим льдом до температуры не- олько выше температуры замерзания H_2O_2, затем к ней прибавлялся большими порциями при перемешивании свежеприготовленный, влаж- й $4CuO \cdot 3MoO_3$ или $CuMoO_4$ в количестве 3—5 г на сухое вещество. нная смесь перемешивалась непрерывно стеклянной палочкой в тече- е 40—50 мин. при охлаждении сухим льдом. Интенсивность окраски метно увеличивалась с течением времени. Это обстоятельство подтверж- ет предположение о формировании во времени промежуточных соедине- й, вытекающее из данных кинетического анализа. К полученной смеси ибавлялся сильно охлажденный сухим льдом этиловый спирт (100 мл). есь оставалась стоять 2—3 часа при температуре сухого льда. Образовав- йся осадок темнофиолетового цвета декантировался и переносился на жлянный фильтр, охлаждаемый снаружи сухим льдом. Осадок отса- вался насосом и промывался 3—4 раза последовательно сильно охлаж- нным спиртом и эфиром.

Некоторое количество полученного продукта (около 0,1500 г) помеща- сь без взвешивания в стеклянную тугоплавкую пробирку, открытый нец ее быстро соединялся с газовой бюреткой; продукт подвергался раз- жению вначале при комнатной температуре, затем при нагревании до 0—300° С. Выделившееся количество O_2, выраженное в молях, рассчи- валось на количество сухого остатка $4CuO \cdot 3MoO_3$, соответственно MoO_4.

В табл. 1 приведены отношения числа молей выделившегося O_2 к молю $4CuO \cdot 4MoO_3$, полученные при анализе продукта.

Таблица 1

Отношение числа молей $4CuO \cdot 3MoO_3$ к числу молей O_2

	1 : 12,25
	1 : 12,50
	1 : 13,00
	1 : 12,52
	1 : 12,41
Среднее	1 : 12,53

Следовательно, на один моль $4CuO \cdot 3MoO_4$ приходится 25 атомов перекисного кислорода, распределение которого в молекуле исходного вещества приводит к формуле $4CuO_2 \cdot 3MoO_{10}$ при предположении, что CuO_2 имеется в комплексе.

Полученный пермолибдат темнофиолетового цвета, кристаллический и очень неустойчивый на воздухе и в водном растворе; вследствие его неустойчивости определение кристаллизационной воды в нем затруднено. При комнатной температуре он на воздухе в течение нескольких минут разлагается с выделением O_2, переходя в новый темный пероксид, относительно устойчивый при комнатной температуре. В воде $4CuO_2 \cdot 3MoO_3$ энергично распадается с выделением кислорода.

При анализе относительно устойчивого продукта получается отношение молей $4CuO \cdot 3MoO_3$ к O_2, в среднем приблизительно равное 1 : 2, что отвечает формуле $4CuO_2 \cdot 3MoO_3$. Полученный второй продукт мало растворим в воде и очень медленно в ней распадается с выделением O_2; в растворе его после некоторого времени был обнаружен пероксид CuO_2 коричневого цвета. Видимо, $4CuO_2 \cdot 3MoO_3$ в растворе постепенно гидролизуется с образованием пероксида меди.

Если вместо исходного вещества $4CuO \cdot 3MoO_3$ взять $CuMoO_4$ и действовать на последнее 60% перекисью водорода в условиях, аналогичных получению $4CuO_2 \cdot 3MoO_{10}$, то возникает новый пермолибдат, очень богатый кислородом и весьма неустойчивый, имеющий состав приблизительно $CuMoO_{12}$. В воде $CuMoO_{12}$ очень бурно распадается с выделением кислорода. На воздухе при 0° С $CuMoO_{12}$ распадается до низшего относительно устойчивого пермолибдата, анализ которого приводит к формуле $CuMoO_4$.

Полученные перекисные соединения не описаны в литературе; факт их получения явился следствием предложенной схемы механизма катализа и представляет начало первого непосредственного доказательства теории совместного действия катализаторов.

Не может быть никакого сомнения в том, что многие другие реакции протекают совершенно подобно изученной. Течение сопряженных и ферментативных явлений вполне укладывается в рамки развиваемых представлений. Сопряженные реакции, как a priori принимаются всеми авторами, возможны при условии образования некоторого промежуточного вещества, которое служит связующим звеном двух процессов [4]. Изменение активности энзимов при их одновременном влиянии также связано с возникновением некоторых общих промежуточных соединений энзимы — субстрат [5]. Как в ферментативных процессах, так и в сопряженных реакциях может возникать несколько промежуточных продуктов различной активности и состава.

Оставляя пока подробное рассмотрение различных частных случаев ферментативных и сопряженных процессов, подойдем теперь к механизму реакций, имеющих более близкое отношение к предлагаемой в настоящем исследовании.

Рассмотрим реакцию катализа перекиси водорода под влиянием совместного действия Na_2WO_4 и $CuSO_4$, изученную Б. А. Коноваловой, З. Д. Монаховой, М. Н. Ангарской и Н. Н. Петиным [6]. Кинетическое течение этого катализа значительно проще, и для его истолкования надо допустить образование двух общих промежуточных продуктов: активного и малоактивного. Опыты подтвердили справедливость этого предположения.

При реакции вольфрамата натрия и сульфата меди получается голубого цвета осадок, состав которого приблизительно отвечает формуле $CuWO_4$.

10 мл 60% перекиси водорода сильно охлаждали сухим льдом, затем к ней при энергичном перемешивании прибавлялось небольшими порциями около 4 г свежеприготовленного влажного $CuWO_4$, смесь охлаждалась сухим льдом и перемешивалась минут 30—40, затем к ней прибавлялось

ажденного сухим льдом 100 мл этилового спирта. Смесь оставлялась ять при охлаждении сухим льдом 1—2 часа.

Образовавшийся коричневый осадок отфильтровывался через стеклян- й фильтр, охлажденный снаружи сухим льдом, при отсасывании насо- . Осадок промывался несколько раз спиртом и эфиром, охлажденным им льдом, и анализировался на перекисный кислород и WO_3.

В табл. 2 приведены отношения числа молей выделившегося O_2 к ому молю $CuWO_4$.

Таблица 2

Отношение числа молей $CuWO_4$ к числу молей O_2

	1 : 1,85
	1 : 2,30
	1 : 2,05
	1 : 2,06
Среднее	1 : 2,08

Как видно, на один моль $CuWO_4$ приходятся четыре перекисных омов кислорода, что соответствует формуле $CuWO_8$.

Полученный первольфрамат является очень неустойчивым соедине- ем: он на воздухе и в воде быстро распадается с выделением перекисного слорода. Распад $CuWO_8$ идет с выделением тепла. Если оставить лежать WO_8 при комнатной температуре, то через некоторое время происходит ное разложение продукта. Однако при температуре около 0° С разло- ние его идет до первольфрамата, более бедного кислородом, относитель- устойчивого при комнатной температуре. При нагревании относительно тойчивый первольфрамат теряет весь перекисный кислород и остается WO_4; отношение молей $CuWO_4$ к числу молей перекисного O_2 равно иблизительно 1 : 0,5, что соответствует формуле $CuWO_5$. В водном рас- оре его был обнаружен пероксид меди CuO_2.

Кинетические данные указывают на то, что константы распада проме- точных продуктов, состоящих из молибдена и меди, должны быть больше стант распада промежуточных продуктов, состоящих из вольфрама и ди. Опыты с выделенными соединениями показывают, что действительно омолибдаты меди на воздухе и в воде неустойчивее первольфраматов ди.

Полученные пермолибдаты и первольфраматы меди не были еще опи- ны в литературе*.

Выводы

Целый ряд установленных фактов: отсутствие каталитического эффектаислой среде под влиянием отдельно взятых катализаторов и наличие при их совместном присутствии, увеличение скорости катализа после едварительной обработки катализаторов субстратом, изменение скорости порядка реакции при изменении соотношения концентраций катализато- в, усиление скорости распада пермолибдата натрия по мере увеличения нцентрации $CuSO_4$ и наблюдаемая при этом аналогия с кинетикой катали- заставляют принять необходимым образования общих перекисных про- жуточных соединений, состоящих из двух катализаторов и субстрата. сьма существенно, что полностью объяснить все наблюдавшиеся типы нетических кривых можно, лишь допустив образование не только актив- х, но и малоактивных промежуточных продуктов; это предположение обенно ясно следует из переломов и перегибов кривых скоростей реакции.

* Состав низших перекисей установлен весьма приблизительно из-за трудности деления их в чистом виде.

Изменение порядка реакции в зависимости от изменения соотношени концентраций катализаторов указывает на возникновение не менее дву активных промежуточных продуктов различного состава.

Предположение об образовании нескольких общих промежуточны соединений активных и малоактивных, высказанное на основе полу ченных данных кинетики катализа, получило прочное подтверждение непосредственном выделении таких соединений: весьма лабильны еостава $4CuO_2 \cdot 3MoO_{10}$, $CuMoO_{12}$ и относительно устойчивых состав $4CuO_2 \cdot 3MoO_3$, $CuMoO_5$.

Закономерности, выявленные впервые при данном катализе, несомнен но имеют место в очень многих каталитических, сопряженных, фермен тативных реакциях. В частности, внимательное рассматривание кинетиче ских данных реакции катализа перекиси водорода под влиянием Na_2WO и $CuSO_4$ навело меня на мысль допустить образование общих промежуточ ных соединений: активного и малоактивного.

Прямым доказательством правильности этого заключения явилось не посредственное выделение и установление состава предсказанных продук тов: активного, имеющего состав $CuWO_8$, и малоактивного $CuWO_5$.

Таким образом главнейший вопрос совместного действия катализатоpо и наблюдавшееся при этом усиление или ослабление действия одного катализатора в присутствии другого следует рассматривать как результа возникновения общих промежуточных соединений.

Доказано, что промежуточные вещества в данном катализе возникаю не мгновенно, и в растворе они претерпевают необратимые изменени чаще всего с образованием малоактивного пероксида меди CuO_2 и соответ ствующей кислоты или надкислоты. Эти факты очень хорошо согласуютс с установленной необратимостью катализа.

Следует подчеркнуть, что переломы и перегибы кинетических кривы указывают на возникновение нескольких промежуточных продуктов раз личной активности и это явление впервые получило прямое решение исследовании.

Выделенные перекисные соединения неизвестны в литературе.

Москва

Поступила
13. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов и Н. Н. Петин, Журн. общ. химии, **12**, 598, 1942.
2. Г. А. Богданов, Журн. общ. химии, **17**, 887, 1947; Журн. физ. химии, **21** 51, 439, 1947; **24**, 12, 1950.
3. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов, Журн. физ. химии, **4**, 275, 1933.
4. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, 1905.
5. Холден, Энзимы, 1934.
6. Б. А. Коновалова, З. Д. Монахова, М. Н. Ангарская и Н. Н. Петин, Журн. физ. химии, **10**, 313, 1937.

ЗНАЧЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОДУРОВНЕЙ ЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ДЛЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

П. П. Шорыгин

Интенсивность линий в спектрах комбинационного рассеяния света (раман-спектрах) определяется характером уровней электронного возбуждения. Упрощенная трактовка комбинационного рассеяния, основанная на классической трактовке движений ядер в молекуле и на применении квантовой теории для описания поведения электронной оболочки, привела к выводу о том, что не все электронные уровни молекулы в равной мере ответственны за интенсивность всех линий (полос) комбинационного рассеяния этой молекулы; эффективность электронного уровня зависит от близости уровня, вероятности перехода на этот уровень (т. е. интенсивности соответствующей полосы поглощения) и от изменения равновесного положения ядер при электронном возбуждении [1].

Упрощенная модель, однако, не может дать решения вопроса о роли отдельных колебательных подуровней эффективного электронного уровня. В рамках квантовой теории интенсивность линий комбинационного рассеяния, отвечающая колебательному переходу $0 \rightarrow 1$, определяется компонентами тензора $(\alpha_\sigma)_{00}^{01}$, описывающего свойства поляризуемости молекулы (нижние индексы за скобками означают начальный и конечный электронные уровни, верхние индексы — соответствующие колебательные подуровни; σ — индекс x, y или z — компоненты). Величина $(\alpha_\sigma)_{00}^{01}$ определяется совокупностью уровней электронного возбуждения. Рассмотрим простейший случай, когда можно ограничиться рассмотрением одного эффективного электронного уровня, и соответствующее выражение

$$(\alpha_\sigma)_{00}^{01} = \frac{1}{h} \sum_k F(\nu_k) (M_\sigma)_{0e}^{0k} (M_\sigma)_{e0}^{k1}, \tag{1}$$

где

$$F(\nu_k) = \frac{2\nu_{0e}^{0k}}{(\nu_{0e}^{0k})^2 - \nu^2},$$

причем ν_{0e}^{0k} — частота, отвечающая переходу от нулевого уровня на колебательный подуровень k электронного уровня e; ν — частота падающего света, M_σ — матричные элементы электрического момента (система индексов, как у α_σ). Суммирование по всем подуровням k (в более общем случае производится также суммирование по всем электронным уровням e; это относится и к дальнейшему).

Принимая, что электронно-колебательная собственная функция ψ_e^k выражается через произведение электронной (ψ_e) и колебательной (u_e^k) собственных функций, и рассматривая часть дипольного момента m, зависящую от электронов, запишем:

$$(M_x)_{0e}^{0k} = \int \psi_0^{0*} \psi_e^k m_x \, d\tau = (M_x)_{0e} \int u_0^0 u_e^k \, dq$$

(здесь q — ядерная координата).

Если иметь в виду аналогичное выражение для $(M_x)_{e0}^{k1}$ и считать, что $(M_x)_{0e}$ в условиях данной задачи является постоянной (не зависит от k), то получим

$$(\alpha_x)_{00}^{01} = \frac{1}{h} \sum_k (M_x)_{0e}^2 F(\nu_k) \int u_0^0 u_e^k dq \int u_e^k u_0^1 dq. \quad (2)$$

Слагаемые, соответствующие различным подуровням k, имеют здесь положительные и отрицательные знаки и в значительной мере компенсируются. Если пренебречь различиями в величинах $F(\nu_k)$ и $(M_x)_{0e}$ для различных подуровней (вынести обе величины за знак суммы), то компенсация вычисленных членов может быть полной (случай гармонического осциллятора). При учете различий между значениями $F(\nu_k)$ компенсация нарушается за счет увеличения роли членов более низких колебательных подуровней (подуровень, отвечающий вертикальному переходу из минимума нижней кривой потенциальной энергии, и все нижележащие подуровни) и, в меньшей степени, за счет уменьшения слагаемых верхних подуровней. В полуклассической трактовке [1,2] это соответствует учету члена, в который входит производная $\frac{\partial \nu_{0e}}{\partial q}$. Нарушение компенсации слагаемых в уравнении (2), обусловленное тем, что $(M_x)_{0e}$ в действительности не являются строго одинаковыми (независимыми от k) соответствует в полуклассической трактовке влиянию члена, в который входит производная этого матричного элемента по q*.

Рассмотрим случай, когда равновесное расстояние между ядрами при электронном возбуждении увеличивается (на Δq). Считая слагаемые нижних колебательных подуровней возбужденного электронного состояния (отвечающие упомянутому «вертикальному», франк-кондоновскому переходу и ниже лежащие), входящие в сумму по k (2), положительными, верхние колебательные подуровни дадут отрицательные слагаемые. Подуровни, лежащие вблизи того, который отвечает «вертикальному» переходу, дадут наибольшие по абсолютной величине слагаемые и будут наиболее «эффективными». При малой величине Δq область подуровней, которые дают большие по абсолютной величине слагаемые, уже, и нарушение их компенсации частотным фактором поэтому выражено слабее. По той же причине нарушение компенсации должно быть меньше, если коэффициенты упругости химической связи у возбужденных молекул малы; оно должно быть меньше также у далеких электронных уровней. (Эти данные соответствуют выводам и полуклассической теории [1].)

При $\Delta q = 0$ все произведения интегралов в выражении (2) можно считать равными нулю (в действительности это не совсем так), и весь электронный уровень — не эффективным для линии комбинационного рассеяния (по крайней мере при постоянстве $(M_x)_{0e}$).

При отрицательных значениях Δq знаки слагаемых, вносимых верхними и нижними подуровнями, будут противоположны тем, которые были в первом случае. Это соответствовало бы положительному значению производной $\frac{\partial \nu_{0e}}{\partial q}$ и отрицательному значению $\frac{\partial \alpha}{\partial q}$ в полуклассической теории. При наличии нескольких электронных уровней члены, соответ-

* На основании опытных данных о зависимости интенсивности линий комбинационного рассеяния (I) от частоты возбуждающего света, можно в конкретных случаях установить, имеет ли частотный множитель преобладающее значение, и при каких условиях. В этом случае при близости электронного уровня должна получиться зависимость $I \sim \left(\frac{\nu - \nu_{00}^{01}}{\nu_{0e} - \nu}\right)^4$, а не $I \sim \frac{(\nu - \nu_{00}^{01})^4}{(\nu_{0e} - \nu)^2}$. Уменьшение возбуждающей частоты должно привести к уменьшению относительной роли различий частотных множителей у разных колебательных подуровней.

ующие разным уровням, при различии в знаках могут, естественно, мпенсироваться.

Рассмотрим один частный пример, который ранее рассматривался В. Волькенштейном и М. А. Ельяшевичем [2]. При определенном ктронном возбуждении молекулы NO равновесное расстояние между рами возрастает от 1,15 до 1,41 Å, а колебательная частота $0 \to 1$ жается от 1906 до 1037 см$^{-1}$. Вертикальный переход из минимума ивой потенциальной энергии нижнего электронного состояния «пересеет» кривую возбужденного состояния в области 7—8 колебательных уровней.

Воспользуемся результатами расчета интегралов $\int u_0^0 u_e^k dq = A_k$ и $u_e^k u_0^1 dq = B_k$, проделанного М. В. Волькенштейном и М. А. Ельяшевичем для 2—14 подуровней k молекулы NO, и составим таблицу попарных оизведений $A_k B_k$ для этих подуровней (таблица).

Таблица

Подуровень k	A_k	B_k	$A_k B_k$	$A_k B_k \frac{F(\nu_k)}{F(\nu_8)}$
2	0,092	0,050*	0,005	0,006
3	—0,187	—0,101	0,019	0,022
4	0,276	0,153	0,042	0,047
5	—0,388	—0,440	0,171	0,188
6	0,492	0,374	0,184	0,195
7	—0,562	—0,191	0,107	0,110
8	0,577	0,040	0,023	0,023
9	—0,498	0,257	—0,123	—0,119
10	0,421	—0,321	—0,135	—0,128
11	—0,313	0,362	—0,113	—0,104
12	0,229	—0,493	—0,113	—0,102
13	—0,102	0,356	—0,036	—0,032
14	0,052	—0,251	—0,013	—0,011
Сумма	—	—	+0,02	+0,10

* Здесь в данных [2], очевидно, вкралась опечатка и мы, не делая расчета, инятли некоторое ориентировочное, более правдоподобное значение 0,050.

Если принять, что $F(\nu_k)$ для всех подуровней одинаково (и равно, пример, действительному значению $F(\nu_8)$), то для получения наглядного зультата можно просто просуммировать все произведения $A_k B_k$; тогда лучится малая величина порядка возможной неточности расчетов, коло 0,02). Если учесть действительные различия между отдельными ачениями $F(\nu_k)$ при возбуждающей частоте 23 000 см$^{-1}$ (не учитывая, нако, влияния ангармоничности), то итог окажется значительным коло 0,1), и, следовательно, величина $(\alpha_\sigma)_{00}^{01}$ также более значительной м. последний столбец таблицы).

Выводы

Рассмотрена квантовая трактовка комбинационного рассеяния света и оль колебательных подуровней эффективных уровней электронного возуждения. Установлено соответствие с выводами полуклассической трактовки о зависимости эффективности электронного уровня для интенсив-

ности линий комбинационного рассеяния от его близости, вероятнос перехода на этот уровень и от изменения равновесного положени ядер при электронном возбуждении.

Показано, что группа верхних колебательных подуровней эффективно электронного уравня дает слагаемые, почти компенсирующие слагаеми нижних подуровней, имеющие противоположный знак; нарушение компе сации усиливается при увеличении возбуждающей частоты.

Согласно изложенной трактовке можно сказать, что возможнос комбинационного рассеяния света вытекает из большей близости низш колебательных подуровней, принадлежащих уровням электронного возбу дения и из зависимости электронной собственной функции таких уровн $\psi_e(\xi)$, от колебательного состояния (подуровня).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, Журн. физ. химии, **21**, 1125, 1947.
2. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебан молекул, т. II, ГИТТЛ, Москва, 1949.

ЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В. А. Каргин и И. Я. Петров

До настоящего времени по структуре полимеров нет общей точки зре-ія. Большинство авторов, исходя в основном из рентгенографических нных, считает, что наряду с аморфной в них всегда присутствует кри-аллическая фаза. Количественное соотношение фаз, негласно при-мается, может изменяться в широких пределах, в зависимости от внеш-ах условий, природы и предистории полимера.

С другой стороны, для описания механических свойств полимеров бычно исходят из аморфной структуры [1], так как только с этой точки зения удается удовлетворительно описать особенности их механики, первую очередь больших значений развивающихся деформаций и значи-ельную зависимость их от скорости воздействия приложенных сил.

Необходимо отметить, что для получения более резких рентгенограмм облегчения их последующей расшифровки полимеры чаще всего иссле-уются в ориентированном состоянии, при этом симметрия наложенного нешнего силового поля часто ошибочно приписывается симметрии пред-олагаемых кристалликов в полимере. В работе В. А. Каргина и Г. Л. Сло-имского [2] было показано, что непосредственно из отдельных рентге-ограмм нельзя решить вопроса о фазовом состоянии полимера. Для днозначного решения этого вопроса необходимо произвести сравнение ентгенограмм исследуемого полимера выше и ниже T_g (температура пе-ехода из твердого в высокоэластическое состояние) или сравнить полу-широты интерференционных линий при применении различных длин волн.

В типичных кристаллических веществах переход из твердого в жидкое или высокоэластическое) состояние всегда связан с скачкообразным изме-нением термодинамических параметров (теплоемкости, удельного объема, вободной энергии и т. д.), а следовательно, и структуры. Таким образом тсутствие изменений в картине рентгенограмм ниже и выше T_g однознач-но указывает на аморфную — стеклообразную структуру, и наоборот, при наличии изменений мы с уверенностью можем говорить об истинном фазовом переходе. К сожалению, насколько нам известно, рентгеновских исследований под этим углом зрения не производилось.

Задачей настоящей работы являлось восполнить этот пробел в иссле-довании, и с этой целью полимеры поливинилового спирта и поливинил-хлорида были рентгенографически исследованы в широком интервале емператур и добавок пластификатора.

Методика исследования

Рентгеносъемка производилась на медном K_α излучении с применением никелевого фильтра, в камере типа Лауе. Диаметр отверстия диафрагмы составлял 0,5 мм при длине в 50 мм. Расстояние исследуемых препаратов от фотопленки устанавливалось по NaCl и варьировалось от 20 до 60 мм.

Пленки поливинилового спирта (ПВС) и поливинилхлорида (ПВХ) получались из 10% растворов (в воде и циклогексаноне соответственно). Для получения высоко-ориентированных образцов, полученные пленки, с остатками растворителя растяги-вались при повышенной температуре. Концы растянутых пленок закреплялись в рамке, и после этого остатки растворителя удалялись в термостате при температуре 110—

120° С. Предельные значения относительных удлинений, которых удавалось дости этим способом, составляли 600—700% для ПВС и 900—1000% для ПВХ.

Кроме указанного способа, нами применялся метод прядения тонких нит (диаметром 0,01—0,05 мм) из расплава. Для снижения температуры плавления П и ПВХ к ним добавлялось 20—30% растворителя и 100% пластификатора, в качест последнего употреблялся глицерин и дибутилфталат соответственно. Скорость пр дения составляла 20—30 м/мин. После намотки нитей на стеклянные рамки пластиф катор отмывался многократной декантацией этиловым спиртом. В отдельных случая полученные нити перед съемкой дополнительно растягивались при комнатной тем ратуре.

Рентгенограммы нитей, даже при дополнительном растяжении, значительно мен текстурированы (особенно ПВС) по сравнению с рентгенограммами пленок, растян тых первым способом. Так как при прядении нитей ориентация цепей полимеров бол совершенна, чем при растяжении пленок, ухудшение текстурирования рентгеногра вероятно, обусловлено более легкой релаксацией звеньев цепей при наличии бол шого количества пластификатора и высокой температуры.

Для работы при повышенной температуре были сконструированы небольш электропечи, температура которых регулировалась контактным милливольтметр чувствительностью 0,1 mV. При помощи сдвоенной термопары (серебро-константа колебание температуры в печи не превышало 2—3° С. Непосредственное соприкосн вение исследуемых образцов с внутренними стенками печи устранялось путем пр кладок из асбеста. Кроме этого, нами производились контрольные испытания с жидк стным подогревом. В последнем случае образцы помещались в специальные камер с двойными стенками, между которыми циркулировала высококипящая жидкост подаваемая ультратермостатом. Выходные окна печей заклеивались 1—2 листам папиросной бумаги. Концы растянутых пленок закреплялись в рамке, и этим устр нялась их усадка при нагревании. В опытах с пластификаторами последние вносили в раствор перед поливом пленок. Механическая характеристика растянутых и нераст нутых образцов поливинилхлорида получена на функционометре А. П. Александро и В. А. Гаева, полное описание которого приводится в статье Ю. С. Лазуркина [3

Экспериментальные данные

Общий вид рентгенограмм неориентированного и ориентированно образцов поливинилового спирта представлен на рис. 1. Ввиду знач тельной разницы в интенсивности почернения получить аутентичны фотокопии очень трудно, а наиболее слабые интерференции передать в обще невозможно, поэтому на рис. 2 мы приводим схематические изображе ния получаемых рентгенограмм, на которых заштрихованными кольцам обозначены ясно выраженные диффузно-размытые интерференции, кру гами более слабые и менее размытые.

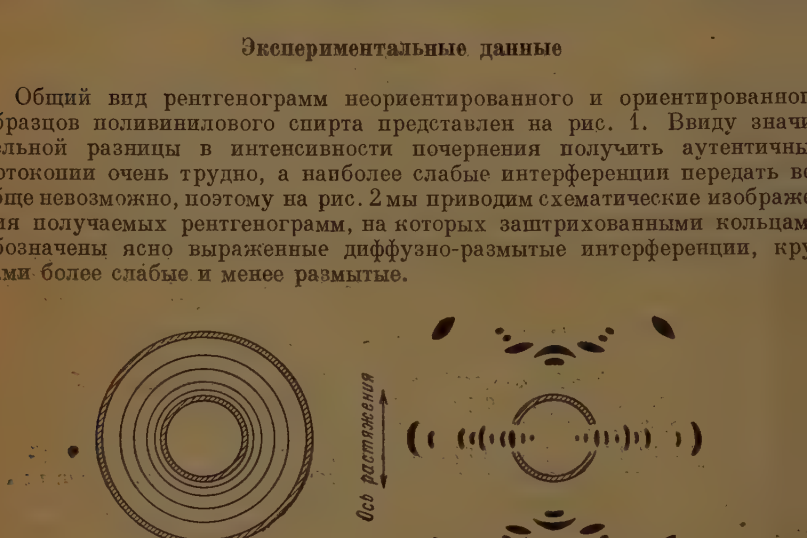


Рис. 2

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что при ориентации цепей пол мера мы всегда получаем более богатую интерференциями картину.

Большинство интерференций выражено очень слабо и сильно размыт вследствие чего точность промера их диаметра не велика. Особен это касается интерференций, наиболее близких и наиболее удаленных центра рентгенограмм. В первом случае неточность измерения диамет колец в 0,1—0,2 мм дает относительную ошибку порядка 1—2%. Во вт

м случае с увеличением диаметра колец резко снижается интенсивность терференций и увеличивается их размытость, что также приводит к отсительным ошибкам того же порядка. Если учесть, что точность промера сстояния от образца до кассеты не превышает 1—2%, то суммарную тсчсть измерений нужно оценить в 2—3%.

В табл. 1 приводятся межплоскостные растения, рассчитанные по форле Брэгга $d = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}$, где λ — длина волны, ϑ — угол между падаюим лучом и плоскостью отражения.

Таблица 1

Периоды идентичности поливинилового спирта в Å

№ рефлексов	Интенсивность	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	По нашим данным			Галле и Гофман	Марвел и Денсон	Натта и Ригамонти
			ориентир.	неориентир.	нити	ориентир.	неориентир.	неориентир.
A_1	Ср.	0,0997	7,72	—	—	7,93	7,33	—
A_2	Сл.	0,1014	5,69	—	—	5,65	—	—
A_3	О. с.	0,1680	4,58	4,63	4,58	4,54	4,58	4,68 4,16
A_4	С	0,1943	3,96	—	3,89	3,94	3,84	3,90 3,75
A_5	Ср.	0,2346	3,28	—	3,24	3,25	3,24	3,18 3,01
A_6	Ср.	0,2719	2,83	—	2,74	2,78	2,80	2,81
A_7	Сл.	0,2948	2,61	—	—	2,60	—	—
A_8	О. сл.	0,3317	2,32	—	2,41	2,34	2,44	2,52
A_9	О. сл.	0,3966	1,94	—	—	1,95	—	1,91
A_{10}	О. сл.	0,4251	1,81	—	—	1,81	—	1,84
A_{11}	Следы	—	—	—	—	1,48	—	—
I	О. сл.	0,2882	2,67	—	—	—	—	—
II	Ср.	0,3166	2,42	—	—	—	—	—
III	С	0,3451	2,23	2,19	2,21	2,25	2,22	2,22
IV	Сл.	0,3596	2,14	—	—	2,15	—	—
V	Следы	0,3867	1,99	—	—	2,02	—	—
VI	О. сл.	0,4474	1,72	—	—	1,72	—	1,69 1,51 1,30 1,25

Примечание. $A_1 \ldots A_{11}$ — рефлексы *hkO*, I . . . VI — рефлексы *hkl*. О. с. — очень сильная, С — сильная, Ср. — средняя, Сл. — слабая, О. сл. — очень слабая.

Из сравнения межплоскостных расстояний ориентированных и неориентированных пленок видно, что в пределах точности измерений наиболее интенсивные интерференции у них совпадают. Слабые текстурные пятна, отчетливо видимые на текстурдиаграммах с ориентированных образцов, не дают даже следов колец при снятии ориентации, что, по нашему мнению, обусловлено недостаточностью их интенсивности при размазывании по кольцу.

Действительно, если учесть, что размер текстурных пятен по дуге составляет 5—7 мм, то для получения кольца той же интенсивности диаметром в 50 мм время экспозиции необходимо увеличить в 20—30 раз. Но при

таком увеличении времени экспозиции некогерентное рассеивание настолько усиливает фон почернения пленки, что на ней невозможно заметить даже интерференционные пятна средней интенсивности.

Таким образом при растяжении пленок поливинилового спирта никаких новых элементов симметрии не образуется и выявляются лишь относительно слабые интерференции, не замечаемые на рентгенограммах с нерастянутых пленок. Сравнение относительной интенсивности интерференций и межплоскостных расстояний, полученных нами с опубликованными данными других авторов приводятся в 7—9 столбцах той же таблицы*.

Как видно из табл. 1, полученные нами значения межплоскостных расстояний, в пределах точности измерений, полностью совпадают с результатами Галле — Гофмана и Марвела — Денсона. Следов наиболее дальних экваторпальных рефлексов A_{11} нам обнаружить не удалось. Данные Натта — Ригамонти резко расходятся с результатами упомянутых авторов и нашими и, повидимому, ошибочны.

Получение достаточно отчетливых фотокопий с рентгенограмм поливинилхлорида еще более затруднительно, поэтому мы ограничиваемся и схематическим изображением (рис. 3).

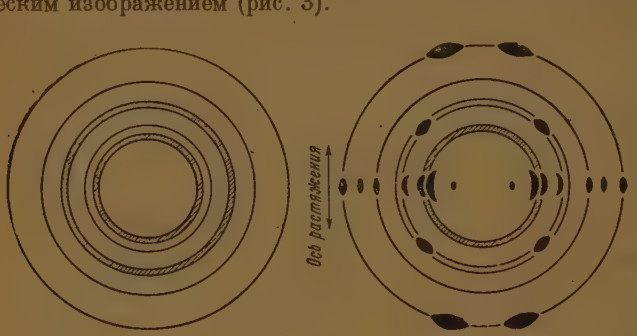


Рис. 3

По внешнему виду рентгенограммы с ориентированного поливинилхлорида аналогичны рентгенограммам, полученным на том же объекте Фуллером [7], с той лишь разницей, что последним не были замечены очень слабые текстуры A_1, A_6, A_7, обнаруженные нами. К сожалению, в своей статье Фуллер не приводит цифровых данных и более подробное сравнение их невозможно.

В табл. 2 приводятся относительные интенсивности рефлексов и межплоскостные расстояния ориентированного и неориентированного поливинилхлорида. В последнем столбце усредненные значения межплоскостных расстояний, полученных Натта — Ригамонти электронографически. Как и в случае поливинилового спирта табл. 1, их результаты сильно расходятся с нашими. Других цифровых данных по поливинилхлориду нам неизвестно.

Так же как и в случае поливинилового спирта, при растяжении поливинилхлорида новых интенсивных интерференций, которые можно было бы заметить, размазывая их по кольцу, не обнаружено. При ориентации рентгенографическая картина обогащается появлением лишь очень слабых текстур, которые невозможно обнаружить на рентгенограммах с неориентированных пленок.

---

* Данные Галле — Гофмана [4] и Марвела — Денсона [5] были получены рентгенографически на медном K_α излучении, первыми на ориентированных, вторыми не неориентированных образцах поливинилового спирта. Данные Натта — Ригамонти [6] получены электронографически, в таблице приводятся значения d, рассчитанные из нескольких электронограмм, расхождения между отдельными значениями которых для центральных колец достигают 0,19 Å.

Таблица 2

Периоды идентичности поливинилхлорида в Å

№ рефлексов	Интенсивность	$\sin\frac{\theta}{2}$	По нашим данным		Натта и Ригамонти, неориентир.
			ориентир.	неориентир.	
A_1	Сл.	0,0744	10,33	—	—
A_2	О. с.	0,1435	5,36	5,34	5,15
A_3	О. с.	0,1607	4,79	4,78	—
A_4	С.	0,1966	3,75	3,71	3,60
A_5	Ср.	0,2656	2,90	2,88	—
A_6	О. сл.	0,2952	2,61	—	2,27 1,80
A_7	О. сл.	0,3270	2,35	2,32	1,57 1,26
I	О. с.	0,2159	3,56	—	—
II	Следы	0,3308	2,33	—	—

Примечание. О. с. — очень сильная; С — сильная; Ср. — средняя; Сл. — слабая; О. сл. — очень слабая.

Влияние температуры

Из изменения термического коэффициента объемного расширения известно [8], что температура перехода поливинилового спирта из твердого в высокоэластическое состояние лежит в интервале 127—130° С. Если допустить, что ниже этой температуры поливиниловый спирт поликристаллический (как это принимается большинством авторов), то выше этой температуры кристаллики должны расплавиться, и рефлексы, связанные с их симметрией, должны исчезнуть. Кроме того, если это допущение справедливо, появление диаграммы волокнистой структуры вызывается ориентацией кристалликов, то выше T_g оно не должно наблюдаться.

Однако, как показали наши испытания, в интервале от комнатной температуры до 160° С положение интерференций и их относительная интенсивность оставались неизменными, несмотря на частичное разложение образцов при повышенной температуре. В качестве примера на рис. 4 приводятся рентгенограммы одного и того же образца ориентированного поливинилового спирта при температурах 20 и 160° С (несимметричность снимков вызвана ограниченными размерами окна печи). Качественно аналогичные явления наблюдались и на поливинилхлориде. На рис. 5 показаны кривые относительная деформация — температура растянутых и нерастянутых образцов поливинилхлорида, полученных на функционометре конструкции А. П. Александрова и З. А. Гаева. Концы растянутых пленок (относительное удлинение 409%) перед испытанием жестко закреплялись для устранения их усадки во время опыта.

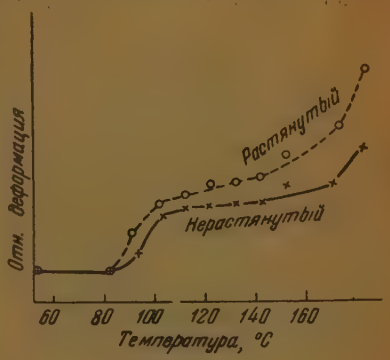


Рис. 5

Как видно из этих кривых область перехода в высокоэластическое состояние лежит для поливинилхлорида при температуре 80—100° С. (К близ-

ким значениям T_g пришли Глаш и Ринкивик [8] по изменению термическо коэффициента объемного расширения, они определяют ее примерно в 75°С

Второй вывод, который можно сделать из сравнения кривых, что пр данном растяжении образцов область перехода T_g еще заметно не сме щается.

После этого мы получили серию рентгенограмм ориентированного неориентированного поливинилхлорида при разных температурах. Ка и в случае поливинилового спирта, рентгенограммы поливинилхлорида начиная с комнатной температуры и кончая 125°С, остаются без изменения

Таким образом из неизменности рентгенограмм поливинилового спирт и поливинилхлорида при температуре выше и ниже T_g вытекает однознач ный вывод об их аморфной структуре и отсутствии фазового перехода пр переходе их из твердого стеклообразного в высокоэластическое каучу коподобное состояние.

Влияние пластификаторов

Для решения вопроса, вызваны ли наблюдаемые на рентгенограмма рефлексы, в основном, только внутримолекулярным или при этом наклады вается и внемолекулярное рассеивание, мы провели съемку пластифициро ванных образцов поливинилового спирта и поливинилхлорида. Одновре менно с этим, если допущение о полной или частичной кристалличност упомянутых полимеров отвечало бы действительности, то введение пласти фикатора должно было бы привести к исчезновению кристаллическо фазы.

Весовое количество внесенного пластификатора изменялось нами о 25 до 200% дибутилфталата в случае поливинилхлорида и от 25 до 100% глицерина для поливинилового спирта (внесение большего количеств глицерина приводило к его выпотеванию при хранении и растяжени пленок).

Сравнение рентгенограмм показало, что увеличивающееся содержани пластификатора в ориентированных и неориентированных пленках поли винилового спирта и поливинилхлорида сказывается лишь на постепен ном увеличении некогерентного рассеивания. Положение интерференцион ных колец и пятен и их относительная интенсивность при этом сохраняются На рис. 6 приводятся рентгенограммы поливинилового спирта (относи тельное удлинение 500%) без пластификатора и с добавкой 100% глицерин (относительное удлинение 600%).

Введение в полимер значительных относительных объемов пластифи катора, при условии его равномерного распределения, эквивалентно раз давлению; и, следовательно, среднее расстояние между отдельными моле кулами полимера, а также и характер межмолекулярного рассеивания пр этом должны существенно измениться. Отсутствие этих изменений в наши опытах, таким образом, однозначно указывает, что в исследованных поли мерах межмолекулярное рассеивание отсутствует, и наблюдаемые рентг новские картины целиком обусловлены внутримолекулярным рассеивание и лишний раз подтверждают сделанный выше вывод об их аморфной стру туре.

Необходимо отметить, что под аморфной структурой мы понимае структуру, аналогичную жидкостной [9], в которой отнюдь не исключаетс возможность образования небольших упорядоченных областей с наличие ближнего порядка в расположении структурных единиц, но все же в тер модинамическом смысле не представляющих отдельной фазы.

Из постоянства положения и относительной интенсивности рефл ксов при повышении температуры и пластификации можно сделать и дал нейший вывод о том, что упомянутые факторы существенно не влияют н конфигурацию цепей (по крайней мере, в ближнем порядке) и их относи тельное расположение.

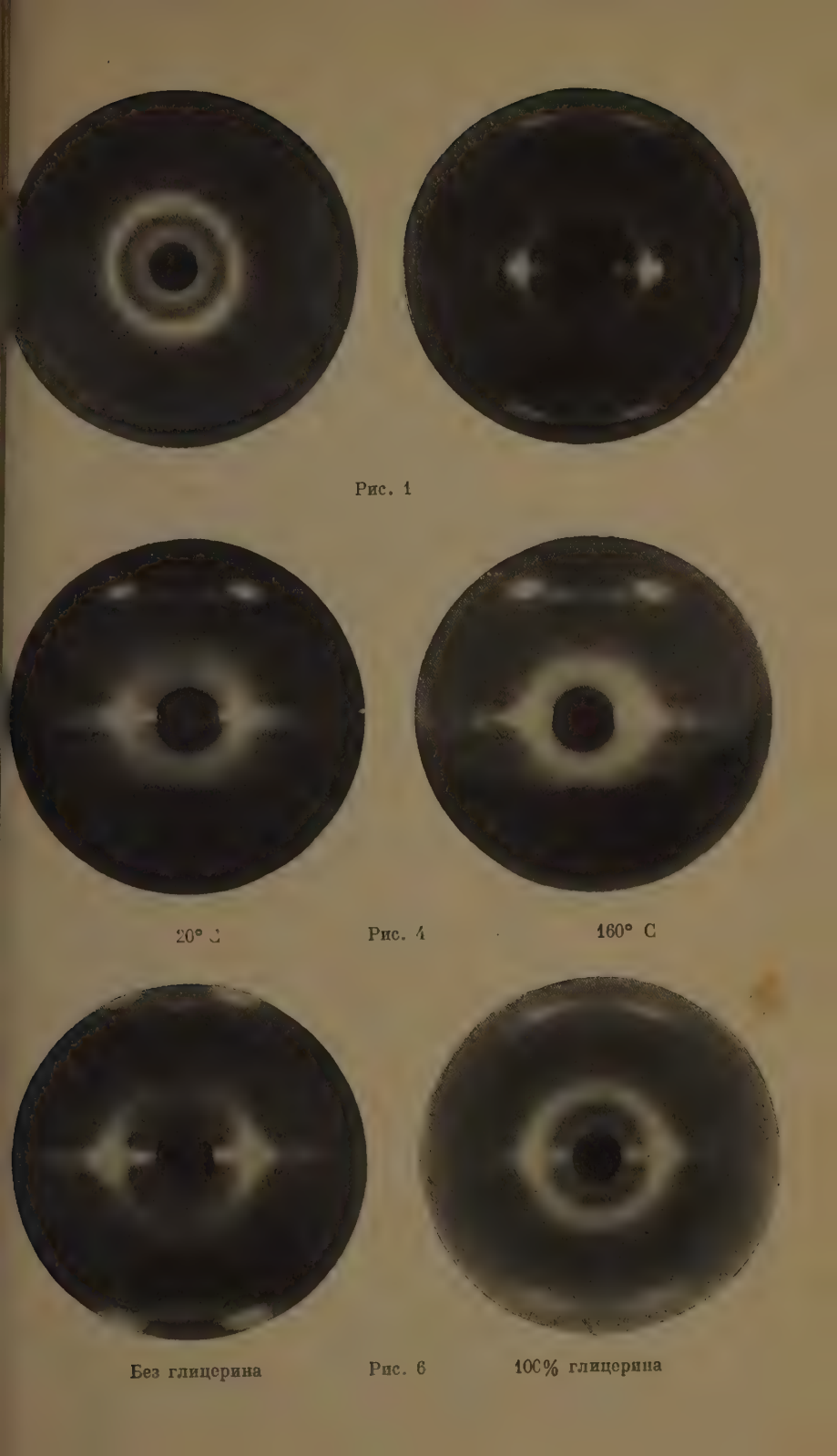


Рис. 1

20° C

Рис. 4

160° C

Без глицерина

Рис. 6

100% глицерина

Выводы

1. Поливиниловый спирт и поливинилхлорид имеют аморфную структуру, и их рентгеновская картина целиком обусловлена внутримолекулярным рассеиванием и наличием ближнего порядка между цепями.

2. При повышении температуры значительно выше T_g и пластификации ориентированных и неориентированных образцов структура существенно не изменяется.

3. Экспериментально показано, что богато выраженная диаграмма волокнистой структуры ничего не говорит о фазовом состоянии полимера и может быть полностью обусловлена ориентацией цепей аморфного полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
15. V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1 Г. Л. Слонимский, Теория деформации линейных полимеров, Докторская диссертация, Физико-химический институт им. Карпова, Москва, 1947.
2 В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, **15**, 1022, 1941.
3 Ю. С. Лазуркин, Журн. техн. физики, **9**, 1261, 1939.
4 F. Halle, W. Hofmann, Naturwissensch., **23**, 770, 1935.
5 C. Marwel, C. Denson, Journ. Amer. Chem. Soc., **60**, 1045, 1938.
6 G. Natta, R. Rigamonti, Atti accad. Lincei, **24**, 143, 1940 (fisiche, matem. classe).
7 C. Fuller, Chem. Rev., **26**, 143, 1940.
8 R. Glash, Z. Rynkiewick, Ind. Eng. Chem., **36**, 279, 1944.
9 В. Н. Данилов, Изв. АН СССР, **5**, 30, 1941. В. А. Каргин, В. Л. Карпов, З. Г. Пинскер, Acta phys.-chim. URSS, **7**, 646, 1937.

О ВЛИЯНИИ НЕКОТОРЫХ ПАССИВАТОРОВ НА МОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Н. А. Запольская

Известно, что в замкнутой цепи при одинаковых электродах, погруженных в один и тот же электролит, может возникнуть э.д.с., если один из электродов неподвижен, а другой приводится в движение. Образуется таким образом, своеобразный гальванический элемент.

Электродвижущая сила такого элемента зависит в основном от металла и электролита и достигает в отдельных случаях значительной величины 300 mV и выше. В. А. Кистяковский [1] в фундаментальном исследовании по электродным потенциалам (для Mg, Cr, Fe, Zn) изучал также влияние движения на потенциал. Им было установлено сильное пассивирующее (мотохимические явления), а в ряде случаев активирующее влияние движения. В 1912 г. В. А. Кистяковским [2, 3] был предложен термин «мотоэлектрическое явление»*. Дальнейшие работы в этом направлении проводились Н. А. Изгарышевым [4], М. О. Хармадарьян и Б. И. Первушиным [5] и др. [6—14].

Нашими наблюдениями при изучении мотоэлектрического эффекта под руководством акад. В. А. Кистяковского было установлено наличие определенной связи между коррозионной активностью металла в некоторых электролитах и мотоэлектрическим эффектом. Так, в случае железа в кислой среде с добавками $K_2Cr_2O_7$ заметный мотоэлектрический эффект наблюдался только в тех растворах, в которых происходила коррозия образца. Если поверхность электродов оставалась неразрушенной и блестящей мотоэлектрический эффект (при чувствительности гальванометра $2{,}7 \cdot 10^7$ A) не наблюдался. В растворах нитрита натрия при концентрациях 0,5—0,01 *N* железо не корродировало в течение времени наблюдения (7 суток) и не обнаружило мотоэлектрического эффекта как при комнатной температуре, так и при повышении температуры до 70° С.

В опытах с продолжительным пребыванием электродов в растворе (10—15 дней) наблюдалось, что при образовании на электродах пленок, видимых глазу, как, например, на Pb (в хлоридах), происходило сильное уменьшение мотоэлектрического эффекта. После очистки электродов эффект принимал первоначальные значения.

Настоящая работа, посвященная изучению мотоэлектрических эффектов никелевых электродов, является продолжением исследований Коллоидо-электрохимической лаборатории в направлении, до сих пор не затронутом ни одним из вышеуказанных исследователей.

Экспериментальная часть

При изучении мотоэлектрического эффекта движение электрода можно осуществлять двумя способами, краткодлящимся сдвигом одного из электродов и путем непрерывного движения электрода с постоянной скоростью в течение десятка и более минут.

---

* Эванс, ошибочно приписывает этот термин Мюллеру и Конопицкому (работавшим в 1928 г.).

Нами изучались изменения потенциалов при краткодлящихся смеще-
их электрода. Работа проводилась с «трубочным гальваническим эле-
ктом» (предложенным акад. В. А. Кистяковским), состоящим из стеклян-
й трубы длиной в 1 м, диаметром в 5 см, с отверстиями по краям, в ко-
рые помещались электроды на расстоянии 84 см. Значительная длина
убы была принята для избежания передачи колебания электролита от
вижущегося электрода к неподвижному.

Неподвижный электрод укреплялся на кронштейне, а подвижный,
соединенный к пружинящей пластинке, приводился в движение паде-
ем груза в 2 г с высоты 7 см. Промежуток между двумя отсчетами был
нят 3 мин.; э.д.с. измерялась при помощи гальванометра чувствитель-
стью $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ А, при балластном сопротивлении цепи в 10 000 Ω (отсут-
вие мотоэлектрического эффекта фиксировалось без балластного сопро-
вления).

Нижеприведенные данные мотоэлектрических эффектов являются сред-
ми из 10—15 определений.

Для устранения влияния кислорода воздуха по водной линии электро-
, защищались парафином. Подобная защита была также необходима для
бежания ошибок при вертикальном движении электрода, так как самый
значительный сдвиг (без муфты) в ряде случаев может вызвать значитель-
ю э.д.с. (за счет поверхности металла, находящейся в воздухе и отличаю-
йся по потенциалу).

Коррозионные испытания проводились со стержнями из никелевой
оволоки длиной в 3 см, диаметром в 0,2 см. Образцы предварительно
рабатывались бархатной, наждачной бумагой, обезжиривались и сутки
держивались на воздухе (в эксикаторе). Коррозия определялась поте-
й в весе за 1 и за 7 суток.

Помимо определения э.д.с. цепи из покоящегося и смещающегося эле-
родов, нами было произведено непосредственно измерение отдельных по-
нциалов для неподвижного и движущегося электродов. Движение осу-
ествлялось при вращении никелевого стержня с постоянной скоростью
,2 — 1,5 об/сек). Измерение потенциалов проводилось обычным компен-
ционным методом с потенциометром ВИМС.

В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный
ектрод. В табл. 4 приведены значения потенциалов, перечисленные по
ношению к водородному электроду.

При микроскопическом обследовании оказалось, что поверхность обра-
в, не подвергшихся коррозии и не обнаруживших мотоэлектрического
фекта, была неизменившейся и сохранившей свой блеск. Характер кор-
зии в H_2SO_4 преимущественно очаговый; в HCl общая коррозия образца.

Электролит, в котором не наблюдалась коррозия образца, оставался
течение 7 суток окрашенным в оранжевый цвет.

При коррозии образца, электролит быстро окрашивался в коричневато-
леный цвет.

Обсуждение результатов

Из табл. 1, 2, 3 видно, что для никелевых электродов возникновение
тоэлектрического эффекта в присутствии пассивирующих веществ также
язано с состоянием поверхности металла в данном электролите.

При концентрациях двухромовокислого калия, достаточных для со-
ания устойчивой, защитной пленки, как, например, в 0,1 N H_2SO_4 с
5% $K_2Cr_2O_7$ и др., электрод становится инертным к движению, и мото-
ектрический эффект не возникает. Образцы при этих же концентрациях
корродируют в течение 7 суток и сохраняют свой блеск.

С повышением концентрации кислоты (при одном и том же содержании
$_2Cr_2O_7$) положительный мотоэлектрический эффект наблюдается в том же

Таблица 1

Результаты определения коррозии и мотоэлектрического эффекта для никелевых электродов в серной кислоте с добавкой $K_2Cr_2O_7$

Концентрация H_2SO_4	0,5% $K_2Cr_2O_7$			1% $K_2Cr_2O_7$			2% $K_2Cr_2O_7$		
	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV
0,1 *N*	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблюдался	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблюдался	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблю дал
0,2 *N*	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То ж
0,3 *N*	1,45	18,16	8—10	»	»	»	»	»	»
0,4 *N*	1,62	18,6	13—15	»	»	»	»	»	»
0,5 *N*	1,61	22,62	50—55	»	»	»	»	»	»
0,6 *N*	—	—	—	2,92	38,1	8—10	»	»	»
0,7 *N*	—	—	—	3,05	35,1	10—15	»	»	»
0,8 *N*	—	—	—	3,10	34,1	25—27	»	»	»
0,9 *N*	—	—	—	3,09	36,0	27—30	»	»	»
1 *N*	1,60	23,62	80—83	3,11	36,8	35—40	»	»	»
0,1 *N* (без $K_2Cr_2O_7$)	—	2,1	70—75	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

Результаты определения коррозии и мотоэлектрического эффекта для никелевых электродов в соляной кислоте с добавкой $K_2Cr_2O_7$

Концентрация H_2SO_4	0,5% $K_2Cr_2O_7$			1% $K_2Cr_2O_7$			2% $K_2Cr_2O_7$		
	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV	Потеря в весе за 1 сутки в мг/см²	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр эффект в mV
0,1 *N*	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблюдался	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблюдался	Потери в весе нет	Потери в весе нет	Не наблю дал
0,2 *N*	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То ж
0,3 *N*	»	1,1	»	»	»	»	»	»	»
0,4 *N*	1,81	22,2	35—40	»	»	»	»	»	»
0,5 *N*	1,89	26,1	65—70	»	»	»	»	»	»
0,6 *N*	—	—	—	3,77	57,2	18—20	»	»	»
0,7 *N*	—	—	—	3,76	54,3	27—30	»	»	»
0,8 *N*	—	—	—	3,70	55,1	40—45	4,95	90,5	18—
0,9 *N*	—	—	—	3,81	56,5	65—67	6,20	97,6	40—
1 *N*	1,87	27,37	90—94	3,70	55,5	65—67	6,55	101,5	55—
0,1 *N* (без $K_2Cr_2O_7$)	—	0,7	60—65	—	—	—	—	—	—

растворе, в котором происходит коррозия образца (положительным мы обозначаем мотоэлектрический эффект, при котором движущийся электрод является катодом по отношению к неподвижному).

Таблица 3

ультаты определения коррозии и оэлектрического эффекта для никевых электродов в растворах NaOH

щенация aOH	Потеря в весе за 7 суток в мг/см²	Мотоэлектр. эффект в mV
1 *N*	Потери в весе	Не наблюдал.
5 *N*	нет	
N	То же	То же
	»	»

Таблица 4

Величина электродных потенциалов для никелевых электродов в серной кислоте с $K_2Cr_2O_7$ (по отношению к водородному электроду)

Концентрация H_2SO_4	% содержания $K_2Cr_2O_7$	Потенциал для неподвижного электрода в V	Потенциал для движущегося электрода в V
0,2 *N*	0,5	+0,80	—
0,4 *N*	0,5	+0,26	+0,27
1 *N*	0,5	+0,17	+0,26
0,4 *N*	1	+0,85	—
0,6 *N*	1	+0,20	+0,21
1 *N*	1	+0,18	+0,20

В серной кислоте с добавкой 0,5% $K_2Cr_2O_7$ появление мотоэлектрического эффекта и коррозии наблюдается, начиная с 0,3 *N* H_2SO_4, при 1% Cr_2O_7 с 0,6 *N* H_2SO_4, при добавлении 2% $K_2Cr_2O_7$ коррозия и мотоэлектрический эффект не наблюдаются даже для 1 *N* раствора кислоты.

В соляной кислоте с 2% $K_2Cr_2O_7$ это явление наступает при 0,8 *N* HCl.

Как показало определение потенциалов (табл. 4) для электродов неподвижного и движущегося с постоянной незначительной скоростью (1,2—5 об/сек.), возрастание мотоэлектрического эффекта с повышением концентрации кислоты (табл. 1, 2), повидимому, можно объяснить значительным изменением потенциала неподвижного электрода в отрицательную сторону (+0,26 V в 0,4 *N* H_2SO_4 с 0,5% $K_2Cr_2O_7$ и +0,17 V в 1 *N* H_2SO_4 0,5% $K_2Cr_2O_7$ при одинаковом потенциале для движущегося (+0,27 V - 0,26 V).

Следует отметить, что нашими наблюдениями было установлено, что пленка, образующаяся на никеле в пассивирующем растворе, сохраняет свои защитные свойства, будучи извлечена из электролита. Электрод после пребывания в 0,4 *N* H_2SO_4 с 1% $K_2Cr_2O_7$ в течение 30 мин., с последующей выдержкой на воздухе 30 мин. (время выбрано произвольно), помещенный в раствор 1*N* H_2SO_4 с 1% $K_2Cr_2O_7$ (в котором электрод с воздушной пленкой сильно корродирует), показал значение электродного потенциала -0,87 V, а образец, аналогично обработанный, не корродировал в том же растворе в течение 7 суток.

Данные табл. 3 по определению мотоэлектрического эффекта и коррозии в NaOH также подтверждают высказанное предположение о наличии связи между возникающим мотоэлектрическим эффектом и коррозионной активностью металла в данном электролите. Являясь пассиватором, щелочь создает на никеле устойчивые пленки, в силу чего не наблюдаются ни чувствительность электрода к движению, ни коррозия образцов за 7 суток.

Выводы

Отсутствие мотоэлектрического эффекта для никелевых электродов связано с наличием устойчивых, защитных пленок, образующихся в случае кислых растворов с добавкой $K_2Cr_2O_7$ при определенных соотношениях кислоты и окислителя.

Изучение мотоэлектрического явления дает пути к нахождению оптимальных концентраций замедлителей коррозии.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Коллоидо-электрохимическая лаборатория

Поступила
15. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кистяковский, Zeitsch. f. Elektr., 14, 113, 1908.
2. В. А. Кистяковский, Электродные реакции и электрохимические потенциалы, 1910, 1—177.
3. В. А. Кистяковский, Nernst-Festschrift, 215—226, 1912.
4. Н. А. Изгарышев, Исследования в области электродных потенциалов, Изв. Коммерч. ин-та, кн. 3, Москва, 1914.
5. М. О. Хармадарьян и Б. И. Первушин, Zeitschr. f. Elektr., 8, 248, 1930.
6. W. Müller u. K. Konopicky, Setzungsb. Akad. Wissensch. Wien, Mathnaturw. Klasse, Abt. II, 138, Suppl. 707—720, 1929.
7. Y. R. Evans, Metallic corrosion passivity and protection, 366, 384, 1946.
8. E. Newbery, Trans. Electrochem. Soc., **67**, 223, 1935.
9. E. Newbery a. G. A. Smith, Trans. Electrochem. Soc., **73**, 261, 1938.
10. S. Procopiu, Zeitschr. phys. Chem., **154**, 322, 1931.
11. V. Kenig, Journ. Phys. Chem., **39**, 455, 1935.
12. G. Bengough a. B. Mey, Journ. Inst. Met., **32**, 139, 1924.
13. J. F. Chittum a. H. Hunt, Trans. Electrochem. Soc., **71**, 207, 1937.
14. C. G. Fink a. H. B. Linford, Trans. Electrochem. Soc., **72**, 466, 1937.

ТЕРМОДИНАМИКА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

VI. РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА КОБАЛЬТА С ВОДОРОДОМ

Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина, В. А. Морозова и Я. И. Герасимов

Ранее были опубликованы исследования [1, 2] по термодинамике вольф-атов кальция, магния, марганца и молибдата кальция. В настоящей оте проведено исследование равновесия вольфрамата кобальта с водо-ом, дополненное рентгенографическим исследованием продуктов его становления.

Приготовление и анализ препарата

Вольфрамат кобальта получался спеканием в вакууме CoO и WO_3, взятых в валентных количествах, сначала при 800° С (15 час.), во избежание улетучива-WO_3, и затем при 1100 -1150° (30 час.). Проверка таким образом полученного парата на содержание WO_3 показала, что реакция

$$CoO + WO_3 \rightarrow CoWO_4$$

ла до конца, а отсутствие убыли в весе до и после прокаливания гарантро-о отсутствие даже незначительной сублимации WO_3. Исходные CoO и WO_3 при-влялись по возможности чистыми: WO_3 — прокаливанием дважды перекристал-ованного паравольфрамата аммония; CoO — прокаливанием Co $(NO_3)_2$ сначала воздухе при 800° (при этом получается Co_3O_4), затем в вакууме при 1000° в альтовой лодочке. Исходная соль кобальта трижды перекристаллизовывалась из той для анализа соли.

Химический анализ полученного препарата показал, что ему соответствует фор-ла $CoWO_4$ (точность анализа 1%). Для анализа навеска $CoWO_4$ разлагалась про-жительным кипячением с концентрированными $HCl + HNO_3$. Выпавшая при м вольфрамовая кислота растворялась в аммиаке, осаждалась снова, промывалась, окаливалась и взвешивалась в виде WO_3, Co определялся электролитически.

Интерметаллические соединения Co — W

Для выяснения природы продуктов полного восстановления наряду с мерением констант равновесия нами был использован рентгено-фазовый ализ. Рентгенограмма продуктов полного восстановления $CoWO_4$ при 00° С показала наличие в них металлического вольфрама и отсутствие таллического кобальта, а также наличие других фаз. Повидимому, бальт и вольфрам образуют в данных условиях одно или несколько терметаллических соединений, тем более что в литературе имеются азания на существование нескольких соединений вольфрама с кобаль-м.

В монографии Хансена [3] приведена диаграмма состояния системы — W, полученная Сайксом на основании термических, рентгенографи-ских и микроскопических исследований; Сайкс обнаружил существо-ние в системе Co — W двух интерметаллических соединений: Co_7W_2 и CoW.

М. М. Бабич, Г. Н. Кислякова и Я. С. Уманский [4] подтвердили нные Сайкса о существовании в системе Co — W двух интерметалли-ских соединений. Одно из них, которому Сайкс дал формулу Co_7W_2, ни исследовали подробно. Найдя расположение атомов Co и W в эле-ентарной ячейке гексагональной решетки с параметрами $a = 5{,}12$ Å; $= 4{,}11$ Å они установили, что данному соединению следует приписать

формулу не Co_7W_2, а Co_3W. Последнее подтверждается также и тем, в рентгенограмме препарата состава Co_7W_2 найден свободный кобальт

Магнелли и Вестгрен [5] одновременно с [4] также подтверди существование в системе Co — W интерметаллического соединения Co_3 Кроме этого, они нашли, что другому интерметаллическому соединени ко ому Сайкс дал формулу CoW, следует приписать формулу Co_7W

Параметры его гексагональной решетки изменяются в зависимос от наличия или отсутствия избытка вольфрама по сравнению с форм лой Co_7W_6 (при наличии избытка $a = 4{,}75$ Å, $c = 25{,}67$ Å при отсутств избытка $a = 4{,}723$ Å, $c = 25{,}48$ Å).

Справочник Б. Ф. Ормонта [6] не дает указаний на существовани системе Co — W других соединений. Рабес и Шенк [7] на основан измерения констант восстановления при 800° окисью углерода смесей C и WO_3 различного состава составили фазовую диаграмму Co — W — при 800°. По их данным в системе Co — W существуют следующие инте металлические соединения: Co_2W, CoW и CoW_3. Этот вывод из данных равновесию не был проверен рентгенографически, а из изложенного в ше видно, что соединение CoW не существует.

Выделение получившегося у нас при восстановлении $CoWO_4$ инте металлического соединения химическим путем, с целью его анализ оказалось невозможным, так как соединения кобальта и вольфрама не р творимы в слабых кислотах, в концентрированной же HNO_3 раствори как соединения, так и вольфрам.

Поэтому для решения вопроса о составе полученного при восстанов нии $CoWO_4$ водородом интерметаллического соединения необходимо бы использовать рентгенографический метод.

Рентгенофазовый анализ соединений в системе Co — W и продукт его восстановления

Для нас представлялось желательным узнать, какие из вышеуказа ных в литературе соединений в системе Co — W получаются при темп ратурах, при которых нами изучались равновесия восстановлени (900—1100°). Кроме того, в литературе нет данных о параметрах соед нений CoW_3 и Co_2W, на которые указывают Рабес и Шенк [7]; бы бы интересно получить их.

С этой целью были приготовлены смеси $CoO + WO_3$, отвечающ формулам Co_2W, Co_7W_6, CoW и CoW_3. Эти смеси тщательно перемеш вались и восстанавливались в токе электролитического водорода п температуре, не превышающей 850° (во избежание улетучивания WO_3 затем восстановленные смеси выдерживались в течение 5—10 час. п 1000—1100° в вакууме, после чего быстро охлаждались.

Для полученных таким образом препаратов снимались рентгенограмм по методу Дебая на электронной трубке с кобальтовым антикатодо Каждый образец снимался как в чистом виде, так и со стандартом (Cu

Расчет рентгенограмм показал, что продукт с валовым состав Co_7W_6 является однофазным. Параметры решетки совпали с данны Магнелли и Вестгрена [6]. Препарат состава Co_2W состоял из двух ф Co_3W (наши данные совпали с [4] и Co_7W_6. Препарат состава CoW состоял из двух фаз Co_7W_6 и W; препарат CoW содержал также эти ф зы. Таким образом мы не обнаружили в системе Co — W иных фаз, кро Co_7W_6 и Co_3W.

Наряду с дебаеграммами интерметаллических соединений нами бы сняты дебаеграммы исходного вольфрамата кобальта и продуктов е полного восстановления при 1103 и 901°.

По данным Броха [8] вольфрамат кобальта имеет моноклинную реше ку с параметрами $c = 4{,}66$ Å; $b = 5{,}69$ Å; $c = 4{,}98$ Å; $\beta = 90°$. Данные н шей рентгенограммы $CoWO_4$ хорошо согласуются с этими параметрам

Расчет рентгенограмм продуктов полного восстановления при 901 и 03° показал, что в результате восстановления $CoWO_4$, в интервале мператур 901—1103° С получается интерметаллическое соединение Co_7W_6 металлический W. Параметры решетки Co_7W_6: $a = 4{,}75$Å; $c = 25{,}67$Å ри избытке W).

Параметры решетки W: $a = 3{,}156$Å (литературные данные $a = 3{,}1586$]).

Нужно отметить, что при преобладании в продуктах восстановления нтерметаллического соединения Co_7W_6 имеются следы Co_3W.

Повидимому, с повышением температуры восстановления количество o_3W в продуктах восстановления $CoWO_4$ возрастает.

Расчет рентгенограммы, снятой с наполовину восстановленного при 01° $CoWO_4$, $CoWO_{1,93}$ показал, что в нем содержатся как исходная фаза oWO_4), так и конечные фазы. Co_7W_6 и W. Других фаз не обнаружено. е же фазы оказались в препарате $CoW_{3,2}$, полученном при частичном осстановлении при 1060°. Таким образом, рентгенографически можно нитать доказанным, что восстановление $CoWO_4$ водородом идет в одну тадию с образованием Co_7W_6 и W.

Исследование равновесия $CoWO_4 + H_2$

Мы пользовались циркуляционным методом, который позволяет избе-кать искажающего результаты влияния термической диффузии и в то же ремя ускоряет достижение равновесия.

Схема установки и подробное описание методики исследования приве-ены в наших предыдущих работах [1, 2].

Состав равновесного препарата определялся по убыли веса лодочки с ірепаратом до и после опыта. Измерение температуры лодочки с препа-ратом производилось платина-платинородиевой термопарой, предвари-ельно прокалиброванной. Точность измерения температуры препара-:а $\pm 1°$.

Таблица 1

Состав препарата (атомов кислорода в $CoWO_4$)	Температура равновесия в °С	$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	Состав препарата (атомов кислорода в $CoWO_4$)	Температура равновесия в °С	$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$
3,712	1103	1,203	3,211	1016	1,012
3,258	1103	1,209	2,6	1016	1,012
1,827	1103	1,203	0,998	1016	0,995
0,9707	1103	1,212	0,78	1016	1,013
0,5867	1103	1,212	3,436	973	0,895
0,2937	1103	1,215	2,546	973	0,904
3,5	1060	1,080	1,554	973	0,911
3,3	1060	1,090	0,3626	973	0,899
3,215	1060	1,091	3,6	928	0,832
1,955	1060	1,090	2,3	928	0,833
1,034	1060	1,108	3,098	901	0,771
0,998	1060	1,091	1,955	901	0,787

В табл. 1 и на рис. 1 приведены константы равновесия при различных составах конденсированной фазы и при различных температурах.

Из табл. 1 видно, что наши опытные константы при повторных определениях отличаются друг от друга не более чем на 1%.

Из рис. 1 видно, что константы равновесия не зависят от состава, а так как рентгенографически удалось установить, что конечными продук-

тами являются Co_7W_6 и W, то следует, что восстановление CoW(водородом идет в одну стадию по следующему уравнению:

$$\frac{1}{4}\,CoWO_4 + H_2 \rightleftarrows \frac{1}{28}\,Co_7W_6 + \frac{1}{28}\,W + H_2O. \quad (1$$

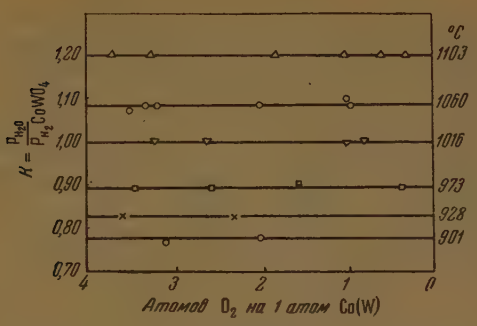


Рис. 1. Равновесие вольфрамата кобальта с водородом

На рис. 2 нанесены в зависимости от $\frac{1}{T}$ значения логарифмов, средних для каждой температуры констант равновесия. Точки достаточно точно укладываются на прямую, это также доказывает, что в исследованном интервале температур (900—1103°) восстановление идет с образованием одних и тех же фаз.

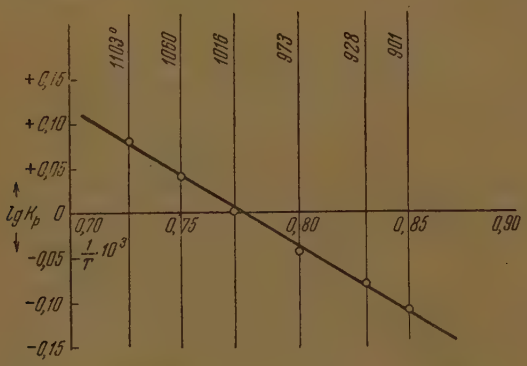


Рис. 2. Зависимость $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ для реакции

$$\frac{1}{4}\,CoWO_4 + H_2 \rightleftarrows \frac{1}{28}\,Co_7W_6 + \frac{1}{28}\,W + H_2O.$$

Применение метода наименьших квадратов позволило дать для зависимости $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$ следующее уравнение:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{1692,5}{T} + 1,321 = -\frac{7741}{4,575T} + 1,321.$$

Следовательно, тепловой эффект реакции (1) в данном температурном интервале равен 7740 кал. Комбинируя равновесие (1) с равновесием образования водяного пара:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows H_2O, \qquad (2)$$

можно вычислить свободную энергию и теплоту реакции образования $CoWO_4$ из Co_7W_6, W и O_2 при высоких температурах:

$$\frac{1}{7} Co_7W_6 + \frac{1}{7} W + 2O_2 \rightarrow CoWO_4. \qquad (3)$$

$$\Delta H^0 = -268\,700 \text{ кал.}; \qquad \Delta Z^0_{1073} = -185\,560 \text{ кал.};$$

$$\Delta Z^0_{1273} = -170\,080 \text{ кал.}; \qquad \Delta Z^0_{1473} = -154\,410 \text{ кал.}$$

К сожалению, данные по равновесиям недостаточны для вычисления стандартной свободной энергии образования $CoWO_4$ из элементов. Этому препятствует отсутствие до настоящего времени в литературе данных как о свободным энергиям образования интерметаллического соединения Co_7W_6, так и по теплоемкости этого соединения.

Выводы

1. Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления водородом смеси $CoO + WO_3$ с различным отношением Co : W показал, что при 900—1100° образуются два интерметаллических соединения Co_7W_6 (при атомарном избытке W) и Co_3W (при атомарном избытке Co).

2. Измерены константы восстановления $CoWO_4$ водородом при 900—1100°. Константы охватываются уравнением:

$$\lg K_p = \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = -\frac{1692{,}5}{T} + 1{,}321 = -\frac{7741}{4{,}575T} + 1{,}321.$$

3. Вычислены свободная энергия при 900—1100° и тепловой эффект реакции

$$\frac{1}{7} Co_7W_6 + \frac{1}{7} W + 2O_2 \rightarrow CoWO_4.$$

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
17. VI. 1950.

ЛИТЕРАТУРА

Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, Ю. П. Симанов, Вестник Моск. гос. ун-та № 6, 103, 1949.
Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, **25**, 93 1951.
М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, т. I, стр. 495, 1941.
М. М. Бабич, Б. Н. Кислякова и Я. С. Уманский, Журн. техн. физики, **8**, № 2, 1938.
A. Magnelli u. A. Westgren, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., **238**, 268, 1938.
Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических соединений, 1950.
J. Rabes, R. Schenck, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chemie, **259**, 201, 1949.
Broch, Skrifter Oslo, I Mat.— Nat. Klasse, № 8, 1929 (цитируется по Strukturbericht).

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 2-ГО РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

III. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

*В. К. Семенченко и В. П. Скрипов**

Одним из нас было указано [1] на тождественность так называем фазовых переходов II рода (ф. п. II р.) и критических явлен й и на то, общим для всех ф. п. II р. и критических явлений будет прохождение теп емкости через максимум. В той же работе было дано и объяснение п исхождения этого максимума: еще задолго до критической температу система переходит в микрогетерогенное состояние, и связи между моле лами низкотемпературной фазы разрываются, на что затрачивается энерг $\Delta\varphi\Delta N$, где $\Delta\varphi$ — энергия, а ΔN — число разрываемых связей. Физическ сущность ф. п. II р. сводится таким образом к микрофазовым переход I рода, непрекращающимся и в закритической области, чем и объясняет наличие некоторых свойств низкотемпературной фазы при $T > T_{кр}$ (напр мер, у ферромагнетиков). Там же было указано на ожидаемую тождеств ность поведения бинарных жидких систем с ограниченной растворимост и систем с ф. п. II р. в отношении теплоемкости. Настоящая работа п священа экспериментальной проверке этого вывода. Теплоемкость пря пропорциональна флуктуациям энергии системы, поэтому ее изменен дает нам картину изменений этой величины. Для теплоемкости при п стоянном p имеем

$$C_p = \frac{\overline{H^2} - \overline{H}^2}{kT},$$

где H обозначает сумму внутренней энергии системы и энергии, связанн с внешними силами.

Заметим, что измеряемая при обобщенных критических явлениях тепл емкость представляет собою сложную величину, складывающуюся теплоемкости обеих фаз (одна из которых является дисперсной) и энерг разрушения связей $\Delta\varphi\Delta N$, которую с макроскопической точки зрения мож рассматривать как теплоту фазового перехода. Тогда мы можем написа для эффективной теплоемкости [2, 3]

$$C_p = N' C'_p + N'' C''_p + Q\left(\frac{\partial N'}{\partial T}\right)_p, \quad (1$$

или, так как $N' + N'' = N$

$$C_p = N'(C'_p - C''_p) + NC''_p + Q\left(\frac{\partial N'}{\partial T}\right)_p, \quad (2$$

где индексы относятся к обеим фазам.

---

* Одновременно с настоящей работой К. Г. Хомяковым, В. А. Холлер и М. В. Н крашевич проводилось исследование теплоемкости системы фенол — вода в облас критической температуры и было закончено раньше настоящей работы.

Примечание Редакции. Статья К. Г. Хомякова, В. А. Холлер М. А. Некрашевич «Истинная теплоемкость системы фенол — вода в области крит ческой температуры» поступила в Редакцию и принята к опубликованию.

Максимум теплоемкости обязан своим происхождением именно члену $\left(\frac{\partial N'}{\partial T}\right)_p$ в (2) и (2'), представляющему иначе написанное выражение для ΔN. Приводимые далее экспериментальные результаты показывают, что действительно у двойных жидких систем с ограниченной растворимостью в критической области наблюдается максимум теплоемкости совершенно такого же характера (рис. 3—8), как у систем с наличием так называемого фазового перехода II рода (рис. 4). Поэтому, как мы уже называли [1, 3] критические явления и ф. п. II р. представляют собой физически тождественные явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки

Для измерения теплоемкости жидких бинарных систем при температурах, близких к комнатным, был создан специальный адиабатический калориметр без размешивания исследуемой смеси. От размешивания мы отказались по следующим соображениям:

а) Введение мешалки нарушает естественное развитие флуктуаций в системе и разделение на две фазы.

б) Тепло, выделяемое мешалкой, с приближением к критической температуре значительно изменяется вследствие резкого возрастания вязкости.

в) Введение мешалки ухудшает герметичность калориметрического сосуда и создает возможность для значительного изменения состава смеси в течение серии опытов.

Возможность достаточно точного измерения теплоемкости без размешивания исследуемой жидкости была экспериментально обоснована С. М. Скуратовым [4].

В нашей работе калориметром служили два круглых плоских сосуда — «блинницы», изготовленные из медной фольги и никелированные (рис. 1).

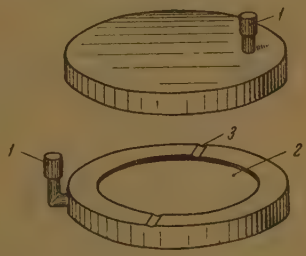


Рис. 1. «Блинницы».

1 — отростки для заполнения с колпачками, *2* — углубление для помещения нагревателя, *3* — углубление для вывода проводов нагревателя

Высота каждого сосуда 7 мм, диаметр — 60 мм. Обе «блинницы» снабжены отростками для заполнения смесью, которые плотно закрывались специальными колпачками. Нижняя «блинница» имела на верхней крышке круговое углубление в 0,6 мм для нагревателя и два радиальных углубления для вывода проводов. Нагреватель закладывался между «блинницами», которые, в свою очередь, зажимались специальной кольцевой обоймой, изготовленной также из медной фольги. Калориметр подвешивался внутри тонкостенного кожуха из красной меди, со всех сторон омываемого водой. Остальные детали установки ясны из рис. 2. Оболочка помещалась в текстолитовое ведро с плотной крышкой (на рисунке не показано).

Для наблюдения за адиабатичностью служила дифференциальная термобатарея из 12 термопар медь-константан. Одни спаи прикреплялись к верхней крышке кожуха, другие — к обойме калориметра. Отсчеты температуры велись через трубу катетометра по термометру Бекмана, вставленному в водяную оболочку.

Сила тока в нагревателе калориметра и напряжение измерялись стре лочными зеркальными миллиамперметром и вольтметром; э. д. с. термобата реи измерялась зеркальным гальванометром. Отклонение зайчика на одн деление соответствовало разности температур оболочки и калориметр 0,004°. Адиабатические условия в течение опыта поддерживалис регулировкой температуры оболочки при помощи холодной воды нагревания током.

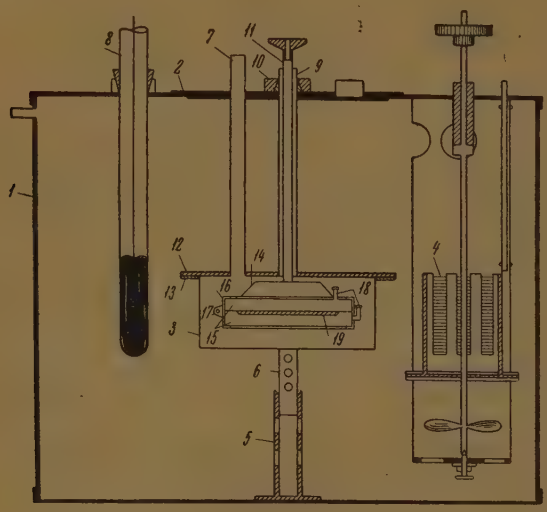


Рис. 2. Разрез калориметра в собранном виде.

1 — оболочка, *2* — крышка, *3* — кожух, *4* — нагреватель в трубе мешалки, *5* — трубка-держатель, *6* — штырь, *7* — трубка для вывода проводов от термобатареи, *8* — термометр Бэкмана, *9* — трубка для закрепления кожуха, *10* — цанга, *11* — внутренняя трубка для вывода проводов от нагревателя, *12*, *13* — верхний и нижний фланцы, *14* — кольцо для подвески «блинниц» *15* — «блинницы», *16* — обойма, *17* — ушко для зажима обоймы, *18* — отростки с колпачками, *19* — нагреватель

Теплоемкость системы триэтиламин — вода

Система триэтиламин — вода имеет нижнюю критическую температуру, равную примерно 19°. Разные авторы дают сильно отличающиеся значения для критической концентрации (34—52%). Мы провели свою оценку этой величины методом В. Алексеева и нашли, что она лежит между 34 и 37 весовыми процентами триэтиламина. Нами определялась теплоемкость смеси, содержащей 34,11% триэтиламина, количество залитой в калориметр смеси 12 г. Триэтиламин находился в запаянной ампуле, вода бралась свежая дестиллированная из прибора Н. П. Пугачевича [7]. Результаты двух последовательных серий измерений теплоемкости, проведенных в разные дни, представлены на рис. 3.

По нашим наблюдениям с раствором в запаянной ампуле разделение слоев начинается при $t = 19{,}12°$ (т. е. вся правая ветвь относится к двухфазной области), но уже при $t = 19{,}10°$ теплоемкость составляет $1.56 \frac{\text{кал}}{\text{г}\cdot\text{град}}$ против $1{,}12 \frac{\text{кал}}{\text{г.град}}$ при $t = 17{,}90°$.

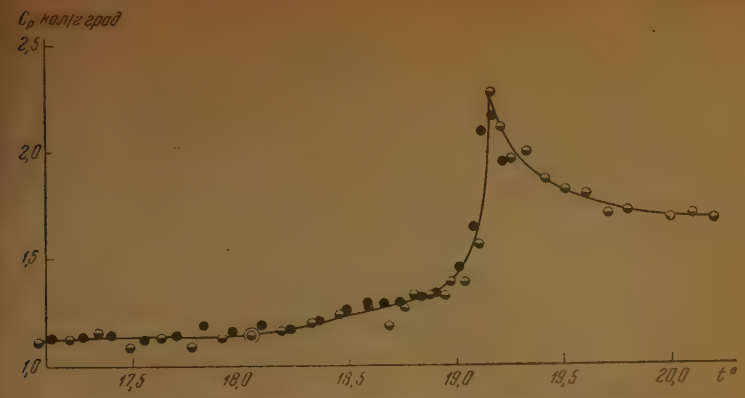


Рис. 3. Теплоемкость системы триэтиламин — вода. ◒ опыт 3 апреля, ● — опыт 4 апреля

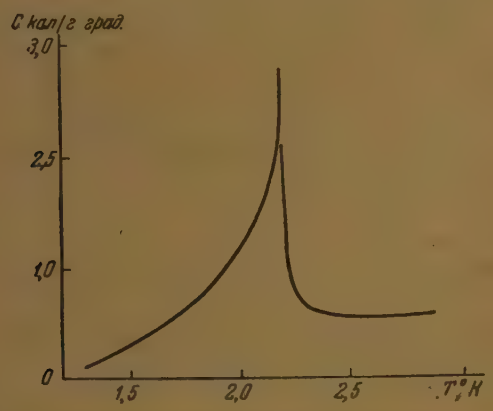


Рис. 4. Теплоемкость жидкого гелия в области фазового перехода II рода (по Кеезому)

Из приведенной кривой видно, что рост теплоемкости начинается р - ее чем за градус до критической температуры; сама кривая напомина г наиболее типичные λ-кривые, например для гелия (рис. 4).

Теплоемкость системы нитробензол—гексан, измеренная методом охлаждения

Система нитрбензол — гексан имеет верхнюю критическую температуру, при прямом методе измерения теплоемкости мы вынуждены идти от двух- азной системы к однофазной. Это чрезвычайно невыгодно с точки зрения корости установления равновесных состояний.

Мы измеряли теплоемкость системы нитробензол — гексан методом хлаждения в том же калориметре. Температура оболочки ϑ поддер- ивалась ниже температуры поверхности калориметра T на величину $-\vartheta$, составлявшую примерно 0,44°, что соответствовало отклонению альванометра на 100 делений. Вычисление теплоемкости велось по ормуле

$$C = -a\frac{T-\vartheta}{\Delta T}\Delta t,$$

ΔT — изменение температуры калориметра за время Δt. Коэффициент теплообмена a определялся экспериментально из данных по непосредственному измерению теплоемкости калориметра, наполненного нитробензолом, и по соответствующим кривым охлаждения.

Метод охлаждения широко используется в металлофизике для измерения теплоемкости при высоких температурах [5, 6]. Условия его применимости для изучения критических явлений требуют, конечно, специального исследования, которого мы не проводили. Представленный ниже материал имеет, главным образом, качественное значение.

Следует указать, что несколько ранее на химическом факультете МГУ В. А. Холлер и М. А. Некрашевич измеряли методом охлаждения (в дьюре емкостью 500 см³) теплоемкость системы фенол — вода и получили кривую с максимумом в критической области.

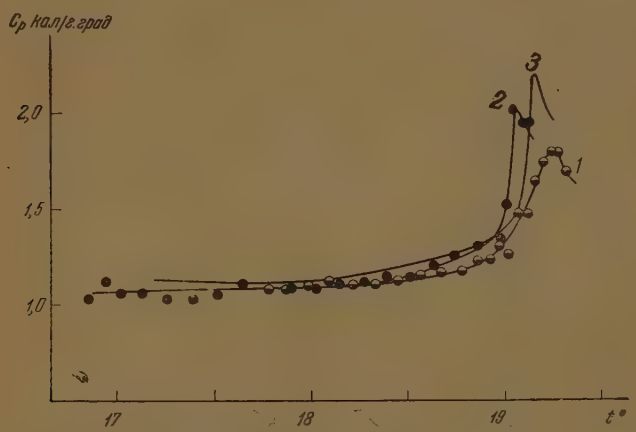


Рис. 5. Кривые теплоемкости системы триэтиламин — вода, полученные прямым методом — *3* и методом нагревания — *1,2* при разных скоростях нагрева

На рис. 5 представлены наши данные для теплоемкости смеси триэтиламин — вода, полученные по методу нагревания. Для кривой *1* скорость нагрева составляла в начале подъема 0,0115 $\frac{\text{град}}{\text{мин}}$, для кривой *2*, соответственно, 0,0083 $\frac{\text{град}}{\text{мин}}$, кривая *3* — результат непосредственных измерений теплоемкости.

Для системы нитробензол — гексан метод охлаждения должен дать лучшее совпадение с истинным ходом теплоемкости, так как теплопроводность этой смеси намного больше. Измерения проводились при близких скоростях охлаждения. Была измерена теплоемкость четырех смесей нитробензол—гексан различной концентрации. На рис. 6 представлена кривая теплоемкости для критической смеси 50,9% нитробензола, на рис. 7 — для смеси 53,2%. На рис. 8 все данные по теплоемкости нанесены на один график. Как видно, максимумы кривых для различных концентраций сдвинуты друг относительно друга. Интересно, что для кривой *4* (концентрация нитробензола ниже критической) максимум теплоемкости предшествует температуре появления мениска $t^\circ_м$ примерно на 0,3°. Для остальных кривых $t^\circ_м$ лежит несколько правее максимума, но подъем теплоемкости начинается за 1—1,5° до температуры расслаивания.

Авторы приносят благодарность Н. Л. Покровскому за ряд ценных советов при выполнении этой работы.

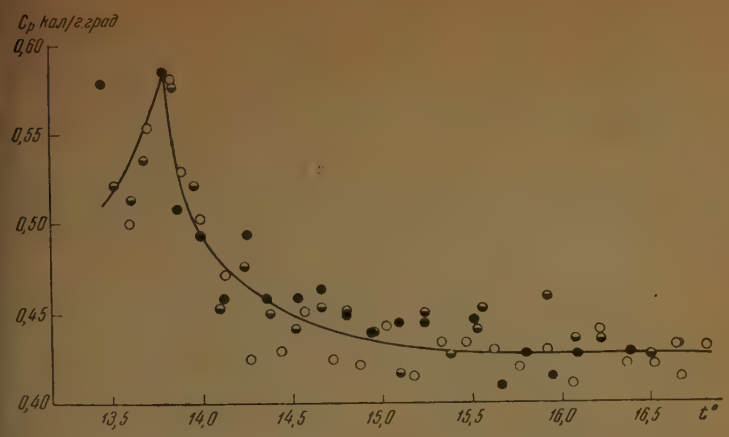


Рис. 6. Теплоемкость системы нитробензол — гексан (50,9% нитробензола)

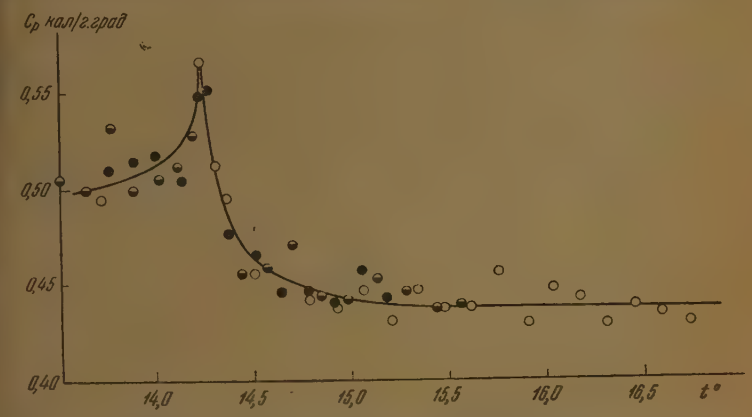


Рис. 7. Теплоемкость системы нитробензол — гексан (53,2% нитробензола). Разные кружки обозначают разные дни опытов

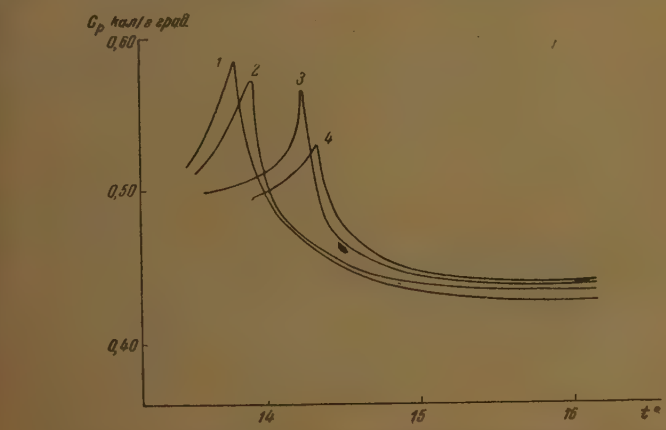


Рис. 8. Кривые теплоемкости системы нитробензол — гексан при различных концентрациях нитробензола:

1 — 50,9%; 2 — 51,6%, 3 — 52,2%; 4 — 48,9%

ВЫВОДЫ

1. Разработана и осуществлена специальная конструкция калориметра для измерения теплоемкости жидких бинарных смесей в критической области расслаивания.

2. Применимость метода охлаждения для качественного изучения теплоемкости в критической области показана сравнением с результатами прямого определения теплоемкости.

3. Измерена теплоемкость системы триэтиламин — вода (34, 11 весовых процентов триэтиламина) и системы нитробензол — гексан при четырех концентрациях.

4. Показано, что теплоемкость бинарной смеси в критической области проходит через конечный максимум, причем подъем теплоемкости начинается за 1—1,5° до температуры расслаивания.

5. Выявлены побочные максимумы теплоемкости при отступлении от критической концентрации смеси.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт физики

Поступила
12.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **12**, 1461, 1947, Вестн. Моск. ун-та **11**, 103, 1948.
2. В. А. Соколов, ДАН СССР, **65**, 683, 1949.
3. В. К. Семенченко, ДАН СССР, **74**, 2, 335, 1950.
4. С. М. Скуратов, Коллоидн. жур., **9**, вып. 2, 1947.
5. Я. А. Туровский, Г. М. Бартенев, Журн. техн. физики, **10**, вып. 6, 194
6. Г. М. Бартенев, Журн. техн. физики, **17**, вып. 11, 1947.
7. П. П. Пугачевич, Заводская лаборатория, № 7—8, 762, 1946.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О РОЛИ НОСИТЕЛЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Д. В. Сокольский и К. И. Стендер

Одним из основных вопросов теории катализа в настоящее время является установ-ение природы и структуры активных центров катализатора, т. е. тех участков ализатора, на которых происходит каталитическая реакция. Большинство авто- считает, что активной является кристаллическая фаза, например, группа особо вных атомов, расположенных на поверхности катализатора и входящих в тав недостроенной или искаженной решетки.

В 1939 г. была опубликована теория активных ансамблей Н. И. Кобозева [1], гласно которой носителем каталитической активности является аморфная фаза в де атомных ансамблей, состоящих из некоторого определенного числа атомов. омные группы, содержащие большее или меньшее число атомов, не активны для нной реакции. Так, гидрирование этиленовой связи требует ансамбля из двух омов, синтез аммиака — трех атомов. При нанесении активной фазы на инертный ситель образование активных ансамблей подчиняется закону флуктуации Смолу-вского. К таким выводам Н. И. Кобозев пришел, основываясь на экспериментальных данных по синтезу аммиака [2, 3], электрогидрированию коричной кислоты 4] и др.

Настоящая работа была проведена с целью уточнения экспериментальных данных я установления по зависимости активности катализатора от степени заполнения поверхности активной фазой при гидрировании двойной и тройной связи, на примере дрирования диметилацетиленилкарбинола на палладиевых катализаторах, нанесенных на активированный уголь. Для приготовления таких катализаторов брался активированный уголь из противогаза, измельчался и просеивался между ситами 0,5—0,25 мм, омывался 1% химически чистой соляной кислотой, трижды обрабатывался соляной кислотой с последующим выпариванием ее. После такой трехкратной обработки уголь одвергался тщательной промывке водой вплоть до полного удаления иона хлора высушивался при 120° в течение 10 час. Поверхность угля носителя определялась по методу Панета-Фольверка и была найдена равной 387 м²/г. Активная фаза аносилась на уголь в виде $PdCl_2$. Для этого определенная навеска угля помещалась в каталитическую утку с 20 мл воды и при встряхивании пипеткой прикапывалось рассчитанное количество $PdCl_2$. Встряхивание продолжалось вплоть до полной адсорбции $PdCl_2$ углем. Полнота адсорбции проверялась реакцией с иодистым калием.

Вслед за процессом насыщения следовал процесс восстановления хлористого палладия на поверхности угля в атмосфере водорода при интенсивном встряхивании (1000 односторонних качаний в 1 мин.) до полной остановки поглощения водорода в приборе, применяемом в нашей лаборатории и описанном в работе [. В. Сокольского и А. В. Бухмана [5]. Восстановление длилось в среднем 40 мин. Восстановленные катализаторы отмывались от иона хлора и высушивались при 50° в течение 6 час.

Расчет различных количеств прибавляемого $PdCl_2$ производился с тем, чтобы получить серии катализаторов с различной степенью заполнения поверхности угля палладием. Степень заполнения исчислялась в долях моноатомарного слоя. Ниже приведена таблица с указанием состава катализаторов двух серий (табл. 1). Первая I) серия была использована для опытов гидрирования через 3 месяца после приготовления. Вторая серия была использована в два приема, часть через 3—11 дней после приготовления (серия II) и другая часть через 16—28 дней после приготовления (серия IIa).

С приготовленными таким образом катализаторами изучалась кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола

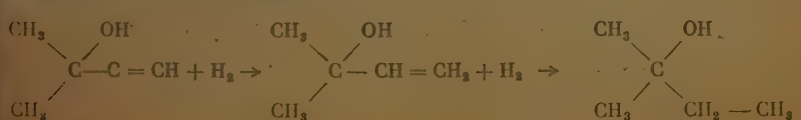


Таблица 1

Состав катализаторов

№ катализатора	г Pd на 1 г угля	Степень заполнения поверхности угля палладием	№ катализатора	г Pd 1 г угля	Степень заполнения поверхности угля палладием
1	0,00053	$7{,}75\cdot10^{-4}$	10	0,00006	$0{,}88\cdot10^{-4}$
2	0,00107	$1{,}55\cdot10^{-3}$	11	0,00012	$1{,}75\cdot10^{-4}$
3	0,00160	$2{,}33\cdot10^{-3}$	12	0,00030	$4{,}38\cdot10^{-4}$
4	0,00213	$3{,}10\cdot10^{-3}$	13	0,00060	$8{,}76\cdot10^{-4}$
5	0,00267	$3{,}88\cdot10^{-3}$	14	0,00107	$1{,}55\cdot10^{-3}$
6	0,00320	$4{,}65\cdot10^{-3}$	15	0,00160	$2{,}33\cdot10^{-3}$
7	0,00373	$5{,}43\cdot10^{-3}$	16	0,00213	$3{,}10\cdot10^{-3}$
8	0,00427	$6{,}20\cdot10^{-3}$	17	0,00534	$7{,}75\cdot10^{-3}$
9	0,00480	$6{,}98\cdot10^{-3}$	18	0,00801	$1{,}16\cdot10^{-2}$

Означенный препарат был получен из лаборатории органической химии Химического института Академии наук Каз. ССР со следующими константами: $T_к = 100-102°$ (при $p = 93$ мм); $d_{20°} = 0{,}8651—0{,}8610$; $n_{21°} = 1{,}4180$; $M = 84$. Прибор применялся тот же, что и для восстановления. Навески катализатора брались по 0,6 г с 15 мл 96% спирта; все это помещалось в каталитическую утку, и катализатор насыщался водородом. В реакционный сосуд также в токе водорода вводилось 0,2 мл диметилацетиленилкарбинола. Температура гидрирования 20—22° С. Ниже приведены кривые кинетики гидрирования с катализаторами I серии (рис. 1). Гидрирование диметилацетиленилкарбинола шло в две стадии. Почти

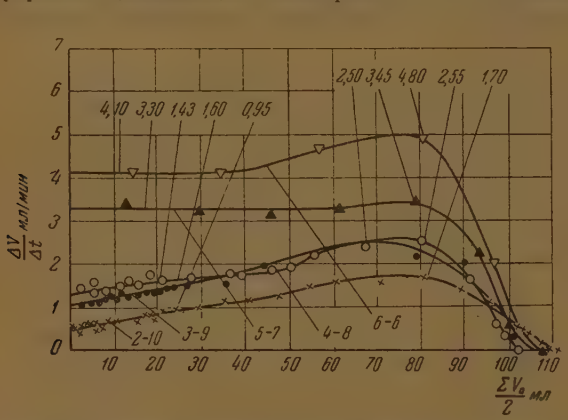


Рис. 1. Кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола с катализаторами первой серии. Цифры под кривыми — номер катализатора и номер опыта

горизонтальные части кинетических кривых отражают гидрирование тройной связи. Гидрирование двойной связи протекает после гидрирования тройной связи, идет со все увеличивающейся скоростью, которая проходит через максимум (графически гидрирование двойной связи соответствует горбам на кинетических кривых). На основании кинетических данных построены графики зависимости скоростей гидрирования тройной связи от степени заполнения поверхности палладием (рис. 2).

Для катализаторов I серии (выдержанных 3 месяца, кривая *I*) наблюдается неуклонное повышение скоростей гидрирования с увеличением концентрации активной фазы. Для катализаторов II серии (свежеприготовленных, кривая *II*) скорости гидрирования дают некоторый максимум абсолютной активности в области малых степеней заполнения поверхности палладием. Ход кривых скоростей повторного гидрирования с катализаторами второй серии (кривая *IIa*) носит промежуточный характер. Максимум в области малых концентраций сглажен.

Интересен и тот факт, что для выдержанных катализаторов, у которых процесс кристаллизации активной фазы должен был пройти наиболее полно, скорости возрастают наиболее резко с увеличением концентрации палладия, тогда как у

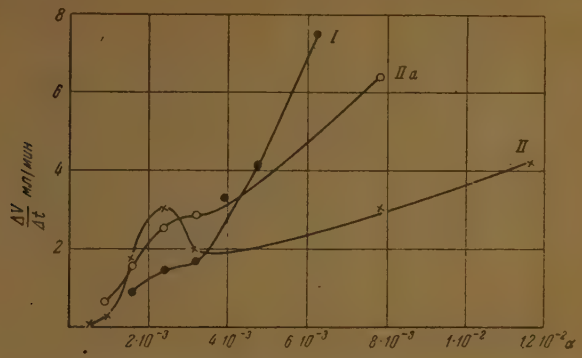


Рис. 2. Кривые зависимости средних скоростей гидрирования тройной связи от степени заполнения поверхности угля палладием

свежеприготовленных катализаторов кривая скоростей возрастает наименее круто. Здесь можно предполагать процесс кристаллизации далеко незавершенным. Для кривой *II a* наблюдается некоторое среднее положение изменения скоростей с изменением концентрации активной фазы и можно считать в наличии и аморфную, и кристаллическую фазы. Сглаживание максимума может указывать на явление миграции атомов под

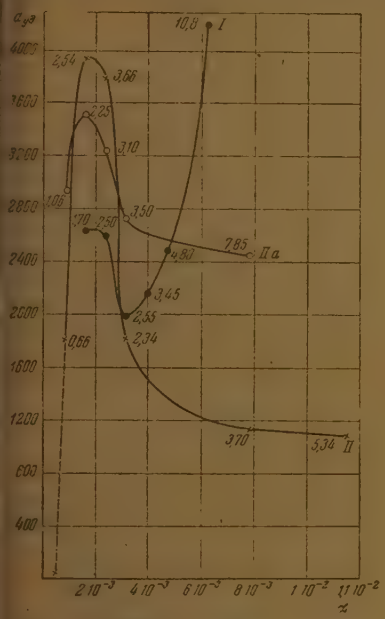


Рис. 3. Кривые зависимости удельной активности от степени заполнения поверхности угля палладием, рассчитанные по максимальным скоростям гидрирования двойной связи

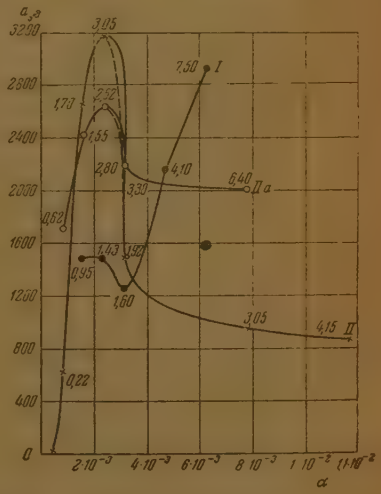


Рис. 4. Кривые зависимости удельной активности от степени заполнения поверхности угля палладием, рассчитанные по средним скоростям гидрирования тройной связи

влиянием времени и образование кристаллической фазы. Если вместо значения скоростей по оси ординат отложить значения удельных активностей $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ г Pd,

ности угля палладием, рассчитанных по средним скоростям гидрирования тройной связи, приобретают яркий характер (рис. 3 и 4). Обращают на себя внимание высокие максимумы удельной активности. Цифрами на кривых указаны значения максимальных и средних скоростей гидрирования.

Небольшие максимумы наблюдались нами на кривых зависимости скорости гидрирования от степени заполнения поверхности угля палладием, когда эта величина достигла значения $2{,}3\cdot10^{-3}$ моноатомарного слоя, т. е. как раз при таких поверхностных концентрациях катализатора, при которых для удельной активности наблюдаются указанные нами высокие максимумы. Это говорит о том, что как удельные активности, так и абсолютные скорости возрастают при этих концентрациях катализатора оттого, что именно этим концентрациям соответствует наиболее выгодное распределение активной фазы по поверхности. Значительная высота максимумов при одинаковых степенях заполнения поверхности палладием говорит также о том, что данные катализаторы одинаково активны для гидрирования как двойной, так и тройной связи. Таким образом можно считать, что как двойная, так и тройная связь требуют близкой структуры активных центров катализатора. Высота максимумов не одинакова для катализаторов различного возраста и заметно падает по мере их вылеживания.

Ход кривых удельной активности по мере увеличения концентрации Pd становится различным для катализаторов различного времени приготовления. Для катализаторов I серии вслед за максимумом кривая достигает минимума, удельная активность затем вновь резко возрастает. Для свежеприготовленных катализаторов удельная активность, достигнув максимума, непрерывно падает, что, видимо, также связано с вопросом кристаллизации активной фазы.

Пользуясь кривыми удельных активностей в области максимумов, мы произвели расчет числа атомов в активном ансамбле n при помощи уравнения Н. И. Кобозева [1] по правым нисходящим ветвям кривых удельной активности для двойной и тройной связи, а также области миграции p:

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{a_1}{a_2}}{\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2{,}3\cdot\alpha_{max}}}, \qquad p = \frac{n-1}{\alpha_{max}},$$

где a_1 и a_2 — удельные активности двух близлежащих точек, α_1 и α_2 — степень заполнения поверхности для этих же точек, α_{max} — степень заполнения поверхности для максимального значения удельной активности.

Все значения n и p для двойной и тройной связи колеблются в пределах: n от 1,57 до 3,19, p от 243 до 1014. Эти цифры находятся в хорошем согласии с расчетными данными Н. Н. Кобозева [4] и n равно в среднем около двух для этиленовой связи.

Однако если немного изменить ход кривой между двумя точками, как это показано на нашей диаграмме (рис. 4) пунктиром, то рассчитанное число n получается равным не 1,93, а 8,95 для интервала концентраций $\alpha_1 = 2{,}5\cdot10^{-3}$, $\alpha_2 = 2{,}6\cdot10^{-3}$. Совсем другие цифры для n получаются в соседних интервалах концентраций.

Таким образом при наличии небольшого числа экспериментальных точек в области максимумов удельной активности, когда положение кривой между двумя соседними точками в значительной степени произвольно, как это сделано, например, самим Н. Н. Кобозевым [3], нельзя делать количественных расчетов числа n, оно будет произвольным в зависимости от произвольного хода кривых.

Здесь требуется произвести опыты с еще более узкими интервалами поверхностных концентраций катализатора с тем, чтобы получить твердо фиксированные опытными данными кривые удельной активности.

В связи с некоторой произвольностью значения n, которые вычислялись рядом авторов на основании явно недостаточного числа экспериментальных точек, необходимо поставить вопрос о природе максимумов удельной каталитической активности при приготовлении катализаторов на носителях. Еще в 1947 г. одним из нас [5] было показано, что при промотировании никеля на силикагеле платиной при реакции гидрирования коричной кислоты наблюдаются два максимума абсолютной и удельной каталитической активности платины. Первый максимум соответствует малым степеням заполнения и довольно быстро исчезает, второй — соответствует сравнительно большим степеням заполнения и устойчив во времени. Расчет n для второго максимума приводит с замечательным постоянством к значению n, равному семи. Высокие значения n получены также в последней работе Н. Н. Кобозева и Н. А. Рештовской [6].

Следует, однако, отметить, что результаты последней работы не особенно надежны, так как основанием для построения кривой служили скорости реакции гидрирования в первую минуту. Как известно, для реакций гидрирования скорость в первую минуту не является характерной, и следовало бы провести кинетические кривые на всем их протяжении. Такое большое значение n можно истолко-

ую кристаллическую решетку или после образования кристаллической решетки на, в свою очередь, начинает играть роль носителя для остатков атомов, не шедших в решетку. В последнем случае следует ожидать бесчисленного числа ксимумов на кривой зависимости активности катализатора от степени заполнения. оследняя точка зрения в скрытом виде и приводится в упомянутой уже работе . Н. Кобозева и Н. А. Решетовской.

Совершенно естественно, что с изменением состава активных центров может еняться и их качество, т. е. при изменении степени заполнения поверхности ледует ожидать не только падения или возрастания абсолютной и удельной активности, но и изменения свойств катализатора. Если бы удалось показать, что свойства катализатора при различных степенях заполнения отличаются и количественно, и ачественно, то все расчеты, проделанные ранее Н. Н. Кобозевым с учениками, повисли ы в воздухе. Подобное исследование и было проделано нами. Оказалось, что степень елективности гидрирования диметилацетиленилкарбинола и соотношение скоростей идрирования тройной и двойной связи зависят от степени заполнения поверхности. Об этом говорит уже изменение форм кривых на рис. 1. Соотношения скоростей гидрирования двойной и тройной связи, как видно из рисунка, изменяется о степенью заполнения. С целью уточнения этого вопроса нами было изучено оотношение скорости гидрирования двойной и тройной связи на различных атализаторах. Полученные в растворе этилового спирта данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

№	Катализатор	Соотношение скоростей гидрирования a при 25°C
1	Скелетный Ni катализатор	1,1
2	Ni на силикагеле	1,4
3	Pd на угле	1,2
4	Pd на $BaSO_4$	0,4
5	Pd на $BaSO_4$, покрытом рутением	0,7
6	Платиновая чернь	1,1
7	Pt на $BaSO_4$	1,0
8	Pt на $BaSO_4$, покрытом осмием	3
9	Pt на $BaSO_4$, покрытом Os после нагревания до 200°C	1,45

Данные табл. 2 показывают, что соотношение скоростей гидрирования двойной и тройной связи (a) диметилацетиленилкарбинола, а вместе с тем и селективность гидрирования в сильнейшей степени зависят от природы носителя.

Следует отметить, что $BaSO_4$, покрытый Os или Ru, совершенно не гидрирует ни двойной ни тройной связи даже при 40° C. При нанесении Pd или Pt на такой носитель достигается колоссальная активность катализатора и большая его устойчивость. Удельная активность Pd и Pt в этих случаях превышает в десятки раз известные по литературным данным цифры. Высокая активность Pd и Pt, нанесенных на Os или Ru, объясняется тем, что последние хорошо активируют двойную связь, но не способны к активации водорода при низких температурах [7]. При нанесении Pd или Pt на такой потенциально активный носитель происходит активация водорода, и реакция начинает итти с очень большой скоростью.

В наших работах было показано, что при нанесении платины и других благородных металлов на поверхности никеля атомы наносимого металла входят в состав решетки смешанных кристаллов сплава состава $Pt(Ni)_3$. Параметры решетки при этом существенно изменяются. Нередки также случаи, когда активная фаза не может быть удалена с поверхности носителя даже при самой жесткой обработке. Так, например, платина, осажденная из раствора соли на поверхность сернокислого бария, не может быть извлечена сколько-нибудь полно даже при обработке царской водкой. Кроме того, такая платина на сернокислом барии не дает характерных для решетки платины параметров при рентгеноструктурном анализе. При нанесении малых количеств активной фазы на носитель почти всегда существенно меняются параметры решетки активной фазы.

Наиболее интересные факты относятся к изменению свойств катализаторов на носителях. Так, например, при гидрировании бутадиена удается выделить следующие количества бутена как промежуточного продукта:

на палладиевой черни (из окиси) 94%
на платиновой черни (из окиси) 61%
на палладии на $BaSO_4$ 40%
на скелетном никелевом катализаторе 34%

Таким образом по селективности действия можно расположить указанные катализаторы в следующий ряд:

$$Pd\ (окись) > Pt\ (окись) > Pd - BaSO_4 > скелетный\ Ni.$$

Известно также, что палладий, нанесенный на поверхность никелевого прошка, обладает меньшей селективностью, чем коллоидный палладий.

По нашему мнению, активная фаза чаще всего входит в состав кристаллической решетки носителя, образуя новый катализатор*. При нанесении значительных количеств активной фазы она образует собственную кристаллическую решетку, что затрудняет различение этих совершенно разных явлений. В последнем случае может меняться и ориентация кристаллов на поверхности, что также приводит к изменению активности катализатора. Таким образом, по нашему мнению, назрела необходимость пересмотра экспериментальных оснований теории «активных ансамблей» Н. И. Кобозева.

Следует также указать, что автор этой теории постепенно подходит к признанию неравноценности состава активных центров при разных степенях заполнения, что видно из его работы с Н. А. Решетовской [6].

Миграционная ячейка также локализуется в форме грани кристалла [8]. Хотелось бы, чтобы Н. И. Кобозевым был сделан следующий шаг к признанию взаимодействия аморфной фазы с атомами недостроенных решеток на поверхности катализатора. Результаты нашей работы совершенно недвусмысленно указывают на более высокую удельную активность атомов катализатора, когда они входят в решетку носителя или когда они имеют благоприятные условия для кристаллизации (высокие степени заполнения). Вместе с тем мы не имеем оснований отрицать в известных случаях активность аморфной фазы и считаем только ошибочным подсчет числа атомов в активных ансамблях из кривых, имеющих совсем иное происхождение.

Казахский государственный
университет
Алма-Ата

Поступила
22.V.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **13**, 1, 1939. Уч. зап. Моск. ун-та, вып. 86, кн. 1, 13, 1946.
2. Л. Л. Клячко-Гурвич и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **14**, 650, 1940.
3. Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Журн. физ. химии, **13**, 27, 1939.
4. В. В. Монбланова, Н. И. Кобозев и П. С. Филиппович, Журн. физ. химии, **13**, 326, 1939.
5. Д. В. Сокольский и А. В. Бухман, Изв. АН. Каз.ССР, сер. хим., 64, 1948.
6. Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, **23**, 388, 1949.
7. Д. В. Сокольский, Проблемы кинетики и катализа, т. VI, Гетерогенный катализ, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 157.
8. Н. И. Кобозев и В. П. Лебедев, Журн. физ. химии, **23**, 1483, 1949.

* Это относится к малым степеням заполнения, при которых обычно наблюдаются максимумы.

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О СТАТЬЕ Д. В. СОКОЛЬСКОГО и К. И. СТЕНДЕР «К ВОПРОСУ О РОЛИ НОСИТЕЛЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ»

Н. И. Кобозев

Рассматриваемая статья относится к серии экспериментально-содержательных бот Д. В. Сокольского с сотрудниками по изучению нанесенных, смешанных и омотированных катализаторов. В своей опытной части она посвящена определению роения активного ансамбля (центра) палладия при гидрировании двойной и тройй связи в молекуле диметилацетиленилкарбинола. Расчет полученных данных годом теории активных ансамблей показывает, что активные центры для гидрирования двойной и тройной связи совпадают и состоят из двух атомов палладия. от результат согласуется с изучением гидро- и дегидрогенизационных процессов основе теории активных ансамблей, выполненных в моей лаборатории [1—3] и боратории А. В. Фроста [4—6].

Кроме определения структуры активного ансамбля палладия Д. В. Сокольский и И. Стендер установили еще ряд любопытных фактов, в том числе аномальное возраение удельной активности нанесенного палладия в области более концентрироных слоев. Подобная аномалия тем более интересна, что другие металлы ее не казывают. Это явление ранее было найдено и исследовано в кандидатской диссотации В. М. Грязнова по гидрированию бензола при помощи палладия на силигеле (выполнена в лаборатории А. В. Фроста), результаты которой опубликованы двух работах [5, 6]. Было установлено, что это явление связано с образованием шетки палладия и растворением в ней водорода; при малых концентрациях лладия на носителе (область максимума удельной активности) катализатор, гласно рентгенографическим данным, аморфен, и его активные ансамбли состоят дуплетов палладия; при сгущении слоя палладия начинается его кристаллизаия и появляется новая возможность активации водорода — через окклюзию реетки палладия. Это и ведет к аномальному росту удельной активности палладия и сгущении его слоя. Приведенное толкование А. В. Фроста и В. М. Грязнова предвляется весьма правдоподобным и подтверждается тем фактом, установленным нашей лаборатории, что при окислительном катализе на слоях палладия, е для кислорода не существует возможности окклюзионной активации, палдий дает вполне нормальную картину хода удельной активности (диссертация И. Шехабаловой). Указанные статьи В. М. Грязнова, Ю. П. Симанова, Л. К. Усовой А. В. Фроста представляют существенный прецедент для разбираемой работы . В. Сокольского и К. И. Стендер, который авторам следовало бы учесть.

В общем можно сказать, что экспериментальные результаты Д. В. Сокольского и . И. Стендер хорошо вяжутся с другими исследованиями активных центров дрогенизации, расширяя материал в сторону новых видов молекул, в частности держащих тройную связь и алкогольную группу. Все с большей определенностью танавливается, что двухатомный ансамбль платины и палладия является типичым и универсальным активным центром гидрогенизации ненасыщенных углеодных связей — двойной, тройной и ароматической.

Наряду с экспериментальным материалом в разбираемой статье имеется критиеская часть, посвященная теории активных ансамблей.

Приходится констатировать, что критические высказывания в статье Д. В. Сокольского и К. И. Стендер вызывают большие возражения, будучи основаны на рьезных методических ошибках и на неправильном освещении литературного атериала.

Авторы статьи, после того как они получили из своих опытных данных двухтомный ансамбль палладия для гидрирования двойной и тройной связи, подвергают омнению реальность как своего расчета величины n (числа атомов в активном нсамбле), так и вообще надежность определения n для других исследованных лучаев.

По смыслу утверждений Д. В. Сокольского и К. И. Стендер следует, что начение $n \approx 2$ они получили «случайно» и что с таким же успехом они могли олучить из тех же данных и $n \approx 9$ (!). Таким образом вычисляемая структура ктивного ансамбля теряет всякую достоверность.

Если бы Д. В. Сокольский и К. И. Стендер оказались правы и в методе расчета заключалась такая неоднозначность, то тогда весьма определенные и четкие результаты, полученные на основе теории активных ансамблей при изучении многочисленных случаев катализа (более 20), пришлось бы признать странной «случайностью», подлежащей пересмотру.

Однако ближайший анализ числовых и графических материалов Д. В. Сокольского и К. И. Стендер, произведенный В. П. Лебедевым, обнаружил совершенно недопустимый способ обработки экспериментальных данных, не встречающийся в научной практике. На этом и основываются ошибочные критические выводы авторов. При расчете своих данных (вычисления из них n и величины области миграции p) Д. В. Сокольский и К. И. Стендер поступают так: вместо того чтобы, как это всегда делается, подставлять в соответствующие уравнения опытные значения удельных активностей катализатора (a) и отвечающие им степени заполнения (α), эти авторы по трем-четырем (иногда даже по двум) экспериментальным точкам, *как-то* проводят кривую удельной активности, после чего через равные интервалы степеней заполнения берут с этой кривой полученные в таком «графическом эксперименте» точки (значения a и α) и уже их подставляют в уравнения теории активных ансамблей. Таким способом, например, из двух-трех опытных точек (способных дать одно-два независимых значения n и p) они получают пять-шесть значений n и p. Поскольку на геометрической кривой существует бесконечное число точек, они с равным успехом могли бы получить сколько угодно таких значений.

Не приходится, конечно, доказывать недопустимость такого метода расчета, при котором опытные значения подменяются произвольно проведенной кривой. Если точек много или кривая случайно проведена удачно, то и этот расчет может дать результаты, приближающиеся к действительности; в противном случае могут получаться совершенно произвольные и несуразные результаты. Именно к этому тривиальному выводу и приходят авторы. Они пишут: . . . «если немного изменить ход кривой между двумя точками, как это показано на нашей диаграмме (рис. 4 пунктиром, то рассчитанное число n получается не 1,93, а 8,95 для интервала концентраций $\alpha_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$».

Нужно, кроме того, добавить, что при этом расчете интервал концентраций взят столь малый, что на рис. 4 он занимает всего один миллиметр по оси абсцисс, т. е. лежит в пределах ошибки самого графика, что делает расчет авторов уже полностью фиктивным.

Нужно ли говорить, что неправомерные расчеты авторов не имеют никакого отношения ни к теории ансамблей, ни вообще к какой-либо теории, а представляют результат неправильной обработки ими своего экспериментального материала?

К сожалению, Д. В. Сокольский и К. И. Стендер также неосторожно относятся и к литературным данным. Они, например, свой «метод расчета» n приписывают мне и Л. Л. Клячко-Гурвичу [7] в работе по синтезу аммиака, считая, что произвольное, по их мнению, проведение кривой по экспериментальным точкам могло привести к неверным значениям n.

Если бы они внимательно прочли эту работу, то легко убедились бы, что все наши расчеты сделаны, конечно, по экспериментальным точкам и, следовательно, способ проведения кривой на графике не имеет никакого значения для определения n *. Вообще авторы должны учесть, что их «метод расчета» ни в одной работе по теории активных ансамблей, как моих, так и других авторов (да, думаю, и нигде), не применялся и все связанные с ним неудобства они должны ограничить собственной статьей.

Далее Д. В. Сокольский и К. И. Стендер выражают сомнение в надежности данных, приведенных в моей статье с Н. А. Решетовской [3], «так как основанием для построения кривой служили скорости реакции в первую минуту. Как известно, для реакций гидрирования скорость в первую минуту не является характерной и т. д.». Общеизвестно, что при газометрическом методе исследования кинетики первые замеры объемов вообще отбрасываются (из-за явлений пересыщения и т. п.), причем это относится не только к реакциям гидрирования. Но если бы авторы внимательно прочли нашу работу, то они увидели бы, что активность катализатора характеризовалась не скоростью «в первую минуту», а «количеством кубических сантиметров водорода, поглощающегося в начале реакции в среднем за одну минуту» (сноска на стр. 397). Вряд ли стоит разъяснять разницу между первой минутой и одной минутой.

Спрашивается, в какой мере незакономерный способ расчета компрометирует результаты Д. В. Сокольского и К. И. Стендер? Проверка показала, что здесь авторам сильно «повезло», и их вычисления по «на-глаз» проведенной кривой не очень отличаются от правильного расчета: палладиевый ансамбль для гидрирования двойной и тройной связей, рассчитанный по их данным, оказывается действительно двухатомным, [Pd_2], площади миграции, кроме одного случая, не сильно отличаются от приведенных в статье.

---

* Единственная интерполяция между двумя соседними точками, которую иногда приходится делать при расчетах n, заключается в определении максимальной удельной активности. Но в работе с Л. Л. Клячко-Гурвичем не применялась и эта интерполяция. В работе с Н. А. Решетовской [3] описан графический прием определения n и p, не нуждающийся в знании α_{max}, и проведено его сопоставление с алгебраическими расчетами.

Таблица 1

Гидрирование двойной связи по Д. В. Сокольскому и К. И. Стендер

$n = 2$

a	α	$\lg \frac{a}{\alpha}$	Величина области миграции p в числе атомн. площадей		lg активности единичного ансамбля $\lg a_0$ (в условных един.)
			по нашему расчет	по Д. В. Сокольскому и К. И. Стендер	
		Кривая *I*			
2650	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	6,232	626	595	6,65
2600	$2{,}33 \cdot 10^{-3}$	6,048			
2000	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	5,810			
		Кривая *IIa*			
2940	$8{,}76 \cdot 10^{-4}$	6,525	599	535	6,75
3500	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	6,352			
3230	$2{,}30 \cdot 10^{-3}$	6,143			
2740	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	5,946			

Таблица 2

Гидрирование тройной связи по Д. В. Сокольскому и К. И. Стендер

$n = 2$

a	α	$\lg \frac{a}{\alpha}$	Величина области миграции p в числе атомных площадей		lg активности единичного ансамбля $\lg a_0$ (в условных един.)
			по нашему расчету	по Д. В. Сокольскому и К. И. Стендер	
		Кривая *I*			
1480	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	5,975	549	644	6,36
1490	$2{,}33 \cdot 10^{-3}$	5,806			
1250	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	5,605			
		Кривая *IIa*			
2410	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	6,190	515	363	6,56
2625	$2{,}33 \cdot 10^{-3}$	6,053			
2190	$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	5,849			

Проверочный расчет был проведен при помощи графического приема, описанного в моей работе с Н. А. Решетовской. Оказалось, что функция $\lg \frac{a}{\alpha^{n-1}} = \lg a_0 - \frac{p}{2{,}3}$ принимает линейный вид, требуемый теорией только при $n = 2$, т. е. при двухатомном палладиевом ансамбле $[Pd_2]$. Линейность этой функции для гидрирования двойной и тройной связи ясно видна из рис. 1 и 2, построенных по данным Д. В. Сокольского и К. И. Стендер. То, что другие структуры палладиевого ансамбля ($n = 1, 3$ или 4) не удовлетворяют линейной зависимости, показывает рис. 3.

Величины областей миграции приведены в табл. 1 и 2.

Как видно, величины p, вычисленные нами, хорошо совпадают для всех случаев; они также довольно близки к данным Д. В. Сокольского и К. И. Стендер, кроме случая *IIa* для гидрирования тройной связи, где авторы в результате неправильного расчета получили явно заниженное значение p.

Из данных, приводимых авторами, видно, что активность отдельного ансамбля a_0 при гидрировании двойной связи приблизительно в 2 раза выше, чем при гидрировании тройной. Средняя величина области миграции составляет 560 атомных площадей, т. е. имеет обычный порядок для угольных носителей (см. [1]).

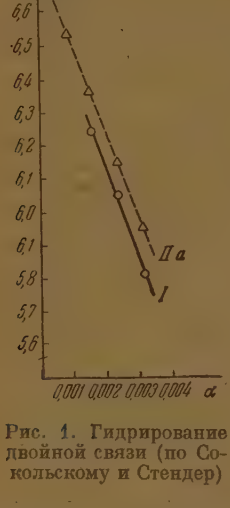


Рис. 1. Гидрирование двойной связи (по Сокольскому и Стендер)

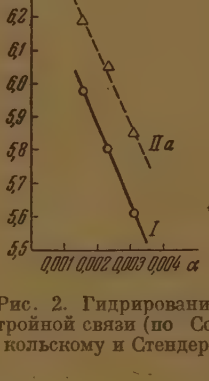


Рис. 2. Гидрирование тройной связи (по Сокольскому и Стендер)

Описанный графический прием был также применен к палладиевым катализаторам в работе В. М. Грязнова, Ю. П. Симанова, Л. К. Усовой и А. В. Фроста и дал точную линейную зависимость для $n = 2$, т. е. также для $[Pd_2]$. Можно пожалеть, что Д. В. Сокольский и Стендер не воспользовались этим методом, что избавило бы их работу от серьезной методической ошибки.

Небольшое число точек, доступных расчету (в области максимума), составляет экспериментальный недостаток работы Д. В. Сокольского и К. И. Стендер, но он, видимо, существенно не колеблет однозначность выводов о структуре палладиевого ансамбля, особенно в сопоставлении с данными других авторов. Что касается высказываний Д. В. Сокольского и К. И. Стендер о роли кристаллической и аморфной (атомной) фазы в катализе, то они ничем не обоснованы в работе, и поэтому обсуждать их пока нецелесообразно. Эта крупная проблема катализа уже разбиралась в ряде наших работ, в которых были приведены веские доводы в пользу аморфной фазы как носительницы каталитической активности. Дальнейшие обоснования будут даны в наших предстоящих публикациях.

В заключение остановлюсь еще на одном ошибочном выводе Д. В. Сокольского и К. И. Стендер относительно соотношения скоростей гидрирования двойной и тройной связей на различных катализаторах. Эти авторы считают, что по теории активных ансамблей это соотношение почему-то не должно зависеть от катализатора (?!).

Аргументация их совершенно неясна, и я не берусь ее разбирать. Но, повидимому, в ее основе лежит предположение, что соотношение скоростей гидрирования двойной и тройной связей однозначно определяется только *числом* активных ансамблей, а не их природой. Это частная гипотеза почему-то приписывается авторами теории активных ансамблей, хотя не имеет с ней никакой связи. Подобное допущение было бы верно только в том случае, если бы энтропия и энергия активации двойной и тройной связей на всех катализаторах была бы точно одинакова, что мало вероятно, хотя бы из-за эффекта ориентации. Если и делать здесь какие-либо допущения, то можно говорить разве только о близости этих параметров. При этом надо иметь в виду, что различие в энтропии активации двойной и тройной связей всего на 4,5 ед. э. способно изменить соотношение скоростей их гидрирования в 10 раз. Поэтому нельзя ожидать сколько-нибудь строгого постоянства этого соотношения. Д. В. Сокольский и К. И. Стендер приводят таблицу указанного соотношения для различных катализаторов, которая для 6 случаев из 9 дает весьма близкое значение этой величины (1,0—1,45); для остальных же трех это отношение колеблется в пределах 0,4—0,7—3,0, т. е. в 4—7 раз. Отсюда можно сделать предварительный, не лишенный

реса, вывод о действительной близости энергий и энтропий активации при рировании двойной и тройной связей на разных катализаторах *. Авторы не

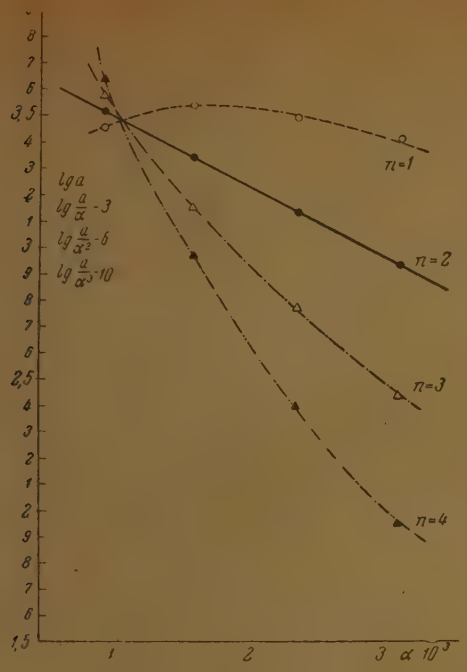


Рис. 3

низируют этот материал, но почему-то приписывают ему противоречие с теорией вных ансамблей.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
Лаборатория катализа и газовой электрохимии

Поступила 17. X. 1950

ЛІТЕРАТУРА

1. И. Кобозев (совм. с А. А. Николаевым, И. А. Зубовичем и Ю. М. Гольдфельдом), Журн. физ. химии, **19**, 48, 1945.
3. В. Монбланова, И. И. Кобозев и Н. С. Филиппович, Журн. физ. химии, **13**, 326, 1939.
1. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, **23**, 388, 1949.
О. Н. Лапин и А. В. Фрост, ДАН СССР, **53**, 809, 1946.
3. М. Грязнов, Ю. Н. Симанов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, сер. физ.-мат. и естеств. наук, **5**, 79, 1949.
3. М. Грязнов, Л. К. Усова и А. В. Фрост, Вестн. Моск. ун-та, сер. физ.-мат. и естеств. наук, **3**, 107, 1949.
1. И. Кобозев и Л. Л. Кличко-Гурвич, Журн. физ. химии, **13**, 27, 1939.

---

* Если указанное в табл. 1 и 2 различие в активности палладиевого ансамбля гидрировании двойной и тройной связей (в 2 раза) отнести за счет энтропий-о члена, то для разницы энтропий и активации получается величина около ед. э.

ОТВЕТ Б. И. СТЕПАНОВУ

А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. И. Миклухин

Б. И. Степанов (Москва) [1] опубликовал возражения на нашу работу «Водород обменные реакции производных толуола» [2], ни одно из которых нельзя сч правильным.

Прежде всего, неверны повторные утверждения Б. И. Степанова, что целью на работы была попытка экспериментального подтверждения будто бы взятой нами защиту «теории резонанса». Цели нашей работы были в статье четко формулирова и к «теории резонанса» никакого отношения не имеют, как не имеет его и все со жание работы. Нашей целью было экспериментальное изучение водородного обм в толуоле и его производных и, в частности, проверка этим путем, без каких-л предвзятых мнений, правильности предположения о таутомерии у толуола. Очевид что существование таутомера толуола не опровергает резонансных представле (ошибочность которых доказывается иными путями), а его отсутствие не подкрепл их. Только путем очень искусственных натяжек можно было бы искать связь ме вопросом о таутомерии толуола и «теорией резонанса». Мы сожалеем, что Б. И. С панов нашел возможным применить путь полемики, основанный на совершенно п извольном и неверном толковании нашей работы. Возможно, что он был введен в блуждение тем местом статьи, где, перечисляя литературный материал за и про таутомерии толуола, мы упоминаем и о том, что «согласно расчетам Я. К. Сырк и М. Е. Дяткиной, превращение толуола в таутомер энергетически не выгодно, как связано с потерей энергии 18 ккал/моль». Вопреки мнению Б. И. Степанова, беглое замечание, как ясно из нашей работы, отнюдь не было исходным ее пунк и также никакого отношения к «теории резонанса» не имеет, так как упомянутый счет, как указывают его авторы, был выполнен методом молекулярных орбит, проти положным резонансному. Выдвигая предположение о таутомерном превращен толуола, П. П. Шорыгин [3] обращал внимание на сильную его эндотермичность мы использовали для оценки ее степени приведенное выше число.

Кроме указанных неверных утверждений о методологических основах и несу ствующих «скрытых целях» нашей работы, Б. И. Степанов приводит возражения существу ее выполнения и выводов, с которыми также нельзя согласиться. Опров гаемая нами для данного случая схема превращения по ионизационному механиз им совершенно неправильно понята, хотя в нашей статье, и в ней же цитирован более подробной предыдущей работе [4], вопрос ясно изложен. Речь идет не о «кисл ной диссоциации» с образованием свободного водородного (или оксониевого) ио а о протолитической реакции обратимого переноса протона между двумя молекулам Поэтому константа электролитической диссоциации толуола в эфире не может служи критерием возможности или скорости такого переноса. В той же шкале констан электролитической диссоциации флюорена и ксантена равны 10^{-27}—10^{-28}, что не меш им обменивать водород на дейтерий в связях С — Н по ионизационному механизм Неверно и то, что представление о кислотных функциях толуола противоречит в представлениям органической химии: замещение в нем метильного водорода металла хорошо известно. Столь же неосновательно утверждение Б. И. Степанова, что мы могли заметить обмена, так как при малых величинах его равновесной концентра и константы электролитической диссоциации обмен должен был бы дать ощутим результаты лишь через промежутки времени, в колоссальное число раз превышающ возможности экспериментатора. Мы не знаем, на каких вычислениях основаны э соображения (если на величине константы кислотной диссоциации толуола, то о неверны, см. выше), но они во всяком случае не имеют ничего общего с реальным х мическим мышлением. Действительно, чисто формально можно допускать, что люб не подтверждаемая опытом не заторможенная реакция все же идет неизмеримо м ленно, но ни один химик не станет искать в ней причину превращений, наблюдаем в рамках времени, отвечающих обычным лабораторным условиям. В то же время м нашли, что обмен не достигает 0,5% от равновесного за время до 68 час. при темпер туре до 168°, тогда как нитрование в несравненно более мягких условиях (за 2 ча при 15°) дает 8% фенилнитрометана [5]. Сопоставление этих данных ясно показыва

реакция нитрования толуола в боковой группе не может идти через стадию тауто-
ного превращения по ионизационному или какому-либо иному механизму из тех,
орые дают возможность для обмена с водой. Здесь же нужно отметить, что возраже-
Б. И. Степанова о недостаточности наших опытов из-за недостаточной точности
онного анализа основано на элементарной ошибке. Мы указываем, что полный
н каждого атома водорода должен был дать повышение плотности воды от сожже-
на 260 γ, т. е. всего на 1300—1560 γ, так как в случае таутомеризации в обмене
ствуют 5 или 6 таких атомов (метильные, орто- и, возможно, пара-). Мы же нашли
ыпытах 0—6 γ, т. е. не более 0,5% от ожидаемой величины (табл. 1). Таким образом,
реки утверждениям Б. И. Степанова, ионизационный механизм таутомеризации
ола был априорно вполне возможным, попытка его обнаружить была достаточно
нованной и его отсутствие достоверно доказано.

Б. И. Степанов спрашивает, почему мы не обсуждали возможности других между-
екулярных механизмов, например, приводимого им со связями С... Н — С в про-
уточном комплексе. Мы этого не делали, так как не видим ни одного правдоподоб-
, при котором возможно было бы таутомерное превращение, но не обмен. Предла-
ый Б. И. Степановым вариант также не принадлежит к правдоподобным, так как,
первых, связи указанного типа ни разу не были доказаны и вообще маловероятны,
о-вторых, потому, что в присутствии воды гораздо более вероятным было бы обра-
ние комплекса с водой со связями С... Н — О, что вело бы к обмену.

Наши доводы против внутримолекулярного превращения толуола Б. И. Степанов
же считает неубедительными из-за экспериментальных дефектов и незаконности
несения на незамещенный толуол выводов, полученных для его нитропроизводных.
утствие вымывания дейтерия из ядра при окислении толуола является не «ни на
основанным предположением авторов», а как мы указываем в статье, заключением
основании специально поставленных нами опытов. Если Б. И. Степанов в них сомне-
ся, то следует подвергнуть их проверке, но не голословно утверждать что выводы
их ни на чем не основаны. Такой способ полемики вряд ли может встретить при-
ние *. Мы согласны с Б. И. Степановым в том, что вообще отделение карбоновых
лот от углеводородов не представляет каких-либо трудностей, как это любому
анику известно. Однако в нашей статье (стр. 975) ясно указано, что речь идет не
том, а об отделении от продуктов неполного окисления, а это значительно труднее.
денной нами остаточной плотности в 20—60 γ отвечает их возможная примесь
3%. Между тем также любому органику, имевшему дело с мечеными атомами
естно, что более тщательное отделение химическим путем невозможно без серьез-
о риска грубого искажения изотопного состава. Вряд ли можно серьезно считать
остаточным доказательством нахождение 20—60 γ, вместо ожидаемых 1400—1870 γ
полного обмена (в нитротолуолах).

Данные о нитротолуолах мы перенесли на незамещенный толуол отнюдь не «ме-
нически», а с учетом того, что известно о влиянии замещений нитрогруппами. Боль-
ство химиков согласится с законностью такого заключения, которое мы тем не
ее формулировали тогда предположительно (стр. 976). Сейчас можно уже на этом
росе дольше не останавливаться, так как одновременно нами направлена в До-
ды АН СССР работа с новыми данными, прямым путем подтверждающими наши
жние выводы. Эти данные не могли быть ранее получены из-за встретившихся за-
дений в синтезах.

По поводу заключительных замечаний Б. И. Степанова отметим следующее.
едположение о таутомерии толуола было выдвинуто П. П. Шорыгиным, как наи-
лее тогда вероятное объяснение особенностей реакции замещения толуола в боковой
ппе, но отнюдь не как необходимое единственное следствие из опытных данных.
этом легко убедиться, обратившись к оригинальным работам П. П. Шорыгина [3].
этому, найдя путями, которых тогда химия не имела (методом меченых атомов),
это предположение не оправдалось, мы не считали обязательным делать попытки
толкования лежащих в основе его опытных данных. Это не входило в нашу задачу,
и невозможно без специально поставленных широких исследований в ином
ане, чем наша работа. Совершенно непонятно, почему отсутствие истолкования
ытных данных, из которых таутомерия толуола вовсе не является необходимым
водом, дало Б. И. Степанову основание считать нашу работу бесплодной и направ-
нной на подтверждение «теории резонанса».

В заключение мы хотели бы отметить, что, показав отсутствие таутомерии у то-
ола, мы ни в коем случае не распространяем этого вывода на другие его производ-
ые, для которых заключения П. П. Шорыгина о существовании таутомерии остаются
силе.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
9.XI.1950

* Если Б. И. Степанов имел в виду вымывание по механизму окисления по
. П. Шорыгину [3], то и тогда оно могло бы быть лишь частичным. Кроме того, в упо-
инаемой дальше новой работе отсутствие даже частичного вымывания этим путем
же экспериментально доказано.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, 24, 1023, 1950.
2. А. И. Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. П. Миклухин, Журн. ф химии, 24, 968, 1950.
3. П. П. Шорыгин, Журн. Русск. хим. о-ва, 58, 767, 1925; Berichte, 59, 2 1926.
4. А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 1949.
5. П. П. Шорыгин и А. В. Топчиев, Журн. общ. химии, 5, 549, 1935.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА „АКАДЕМКНИГА"

Москва, Б. Черкасский пер., 2.

Имеются в продаже книги по химии:

Известия сектора платины и других благородных металлов. Основаны Л. А. Чугаевым в 1918 г. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова).

Вып. 18. 1946. 192 стр. Ц. 15 р.
Вып. 20. 1947. 251 стр. Ц. 23 р.
Вып. 21. 1948. 254 стр. Ц. 20 р.
Вып. 22. 1948. 261 стр. Ц. 22 р.
Вып. 23. 1949. 142 стр. Ц. 10 р.
Вып. 24. 1949. 132 стр. Ц. 9 р.
Вып. 25. 1950. 216 стр. Ц. 14 р. 50 к.

Известия Сектора физико-химического анализа. Основаны в 1918 г. Н. С. Курнаковым. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова).

Том XV. 1947. 299 стр. Ц. 26 р.
Том XVI. вып. 2. 1946. 320 стр. Ц. 30 р.
Том XVI. вып. 3. 1948. 155 стр. Ц. 14 р.
Том XVI. вып. 4. 1948. 190 стр. Ц. 14 р.
Том XVII. 1949. 412 стр. Ц. 28 р.
Том XVIII. 1949. 276 стр. Ц. 18 р. 50 к.
Том XIX. 1949. 544 стр. Ц. 34 р.

Макаров С. З. проф. и Иткина Л. С. Промышленные методы обезвоживания мирабилита. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1946. стр. с илл. Ц. 9 р.

Михеева В. И. Химическая природа высокопрочных сплавов алюминия с магнием и цинком. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1947. 132 стр. с илл. Ц. 8 р.

Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. С предисловием академика Д. С. Белянкина. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1947. 240 стр. с илл. Ц. 11 р.

Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В. Кобальт. Отв. ред. академик Г. Г. Уразов. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1949. 174 стр. с рис. Ц. 8 р. 50 к.

Порай-Кошиц М. А. Рентгенографическое исследование структуры тетранитропалладита калия. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1948. 105 стр. с рис. и табл. Ц. 6 р.

Сульфат натрия в СССР. Под ред. академика Н. С. Курнакова и проф. В. И. Николаева. (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова). 1946. 168 стр. с илл. Ц. 12 р.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»

Москва, ул. Горького, 6; Ленинград, Литейный проспект, 53-а; Свердловск, ул. Белинского, 71-б; Ташкент, ул. К. Маркса, 29; Киев, ул. Ленина, 42; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Харьков, Горяиновский пер., 1/6.
Иногородние заказы выполняются наложенным платежом

С заказами обращаться Москва, Б. Черкасский пер., 2.
Контора «Академкнига»

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворя следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместим с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, долж обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учрежден в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициал и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке.

К статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № те фонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанн на машинке без помарок и вставок на одной стороне листа через два интерва с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи долж быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны чет и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображен индексов и показателей степеней.

Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстро ные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквам для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$ а строчные двумя черточками сверху (например $\overline{\overline{o}}$), [0 (нуль) оставлять б подчеркивания].

Это особенно относится к таким буквам, как c и C, k и K, p и P, u и s и S, z и Z, v и V, w и W.

Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушь Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В текс обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. В обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглав статьи и страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотогр фиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, график и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены верт кальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде спис и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, т (подчеркнуть снизу) страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автор точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратны скобках. Категорически не допускаются ссылки на неопубликованные работ (кроме диссертаций).

Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипци а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — кг; грамм — грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр — д сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сант метр — см^2; кубический сантиметр — см^3; орто-, мета-, пара-— о-, м- и п-; нормал ный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должн содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходим указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются автора для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцие изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, н при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления, дато представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 25 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

СОДЕРЖАНИЕ

великого труженика и организатора науки Сергея Ивановича Вавилова 257
атевский. Расчет равновесий реакций изотопического обмена . . 261
Гатевский. Применение лемм подобия к расчету колебательного
ктра изотопических молекул 274
опова и Т. А. Крюкова. Полярографические максимумы, воз-
кающие под действием внешнего электрического поля 283
Казарновская и И. А. Казарновский. Теплота образо-
ния супероксида калия KO_2 293
лоним и К. В. Чмутов. Диффузия линейных полимеров. II. Тем-
атурная зависимость коэффициента диффузии винильных полимеров 296
Резухина, Ю. П. Симанов и Я. И. Герасимов. Тер-
инамика редких металлов. III. Равновесие вольфрамата железа с
ородом 305
Кармилова и В. Н. Кондратьев. Измерение концентрации
мов кислорода в пламенах при помощи NO 312
огданов. К теории совместного действия катализаторов в растворе. I 323
огданов. К теории совместного действия катализаторов в растворе.
Роль промежуточных продуктов на примере катализа H_2O_2 солями меди
олибдена 332
Порыгин. О значении колебательных подуровней эффективных элек-
онных уровней для интенсивности линий спектров комбинационного рас-
ния света 341
Каргин и И. Я. Петров. Рентгенографическое исследование поли-
нилового спирта и поливинилхлорида 345
Запольская. О влиянии некоторых пассиваторов на мотоэлектриче-
ий эффект никелевого электрода 352
Симанов, Т. Н. Резухина, В. А. Морозова и Я. И. Ге-
асимов. Термодинамика редких металлов. IV. Равновесие вольфра-
та кобальта с водородом 357
Семенченко и В. П. Скрипов. Фазовые переходы 2-го рода
ритические явления. III. Теплоемкость жидких бинарных смесей в кри-
ческой области расслаивания 362

Дискуссия

Сокольский и К. И. Стендер. К вопросу о роли носителя
ерогенном катализе 369
Кобозев. Несколько замечаний о статье Д. В. Сокольского и К. И. Стен-
«К вопросу о роли носителя в гетерогенном катализе 375
Бродский, Л. Л. Червяцова и Г. П. Миклухин. Ответ
П. Степанову 380

50 Подписано к печати 12.III. 1951 г. Печ. л. 10,96+2 вклейки
зд. л. 12,3. Форм. бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. 4. Зак. 893. Тираж 3400 экз.

ипография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.